

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА. ЧАСТЬ 2 (ОБЗОР)

© 2022 г. Е. И. Кнерельман^{1,*}, Ю. А. Карозина¹, И. Г. Шунина¹, И. В. Седов¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kge@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 7 октября 2021 г.

После доработки 24 марта 2022 г.

Принята к публикации 14 июня 2022 г.

Настоящий обзор посвящен проблемам создания и исследования адсорбентов, обеспечивающих эффективную и безопасную работу систем хранения и транспортировки природного газа (метана). В настоящее время пристальное внимание исследователей привлекают координационные полимерные материалы, которые обладают развитой поверхностью, очень высокой пористостью и регулируемой пористой структурой. В данной, второй, части обзора проведен анализ современного состояния исследований по созданию адсорбентов метана на основе высокопористых металлоорганических и ковалентных органических каркасных материалов, гибридных композиционных материалов и ряда других структур. Акцент сделан на способах модифицирования этих материалов, дизайне их структуры, настраивании размера пор в целях максимально полного использования их нанопористого пространства для хранения метана.

Ключевые слова: хранение природного газа, адсорбция метана, металлоорганические каркасные материалы, ковалентные каркасные материалы

DOI: 10.31857/S002824212205001X, **EDN:** JDBIWN

Природный газ является дешевым и доступным источником энергии, в том числе для автотранспорта, и ценным сырьем для химической промышленности. Использование природного газа в качестве топлива в автомобильном транспорте имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционным топливом – бензином, поскольку природный газ, состоящий, в основном из метана [1], обладает более высокой теплотой сгорания, является более экологически чистым и дешевым. Однако существует ряд проблем, ограничивающих более широкое применение природного газа, в первую очередь – отсутствие безопасных систем хранения. В настоящее время в качестве наиболее перспективного решения этой проблемы рассматривается использование адсорбционных систем хранения природного газа, в которых его компоненты аккумулируются сорбирующими материалами. Эффективность работы такой системы, в первую очередь,

определяется выбором подходящего адсорбента. Критерием эффективности могут служить целевые показатели хранения CH_4 , разработанные в специальной программе MOVE Агентства перспективных исследований в области энергетики (ARPA-E) Департамента энергетики (DOE) США [2]. Эти показатели, приведенные к стандартным температуре и давлению (273.15 К и 1 бар, далее – СТД), соответствуют плотности энергии сжатого природного газа при 250 бар и 298 К (9.2 МДж/л) и при 35 (65) бар и 298 К составляют:

- гравиметрический: 0.5 г/г сорбента (или 50%; 31.25 ммоль/г; 700 $\text{cm}^3(\text{СТД})/\text{г}$);
- объемный: 11.741 ммоль/ cm^3 (0.188 г/ cm^3 ; 263 $\text{cm}^3(\text{СТД})/\text{cm}^3$).

С учетом 25% потерь при упаковке порошкового адсорбента, объемная цель составляет 350 $\text{cm}^3(\text{СТД})/\text{cm}^3$. Кроме того, целевой показатель

рабочей емкости адсорбента по метану при сбросе давления от 65 до 5.8 бар (с учетом 25% потерь при упаковке) должен достигать $315 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$.

Цель настоящей работы – обзор и анализ результатов современных исследований по созданию адсорбентов, которые могут стать основой при разработке эффективных адсорбционных систем хранения природного газа. В части 1 обзора [3] были рассмотрены работы по созданию и совершенствованию сорбционных свойств высокопористых углеродных материалов, включая активированные угли, углеродные волокна, нанопористые сферы, композиционные материалы на основе графена. Настоящая работа, представляющая 2-ю часть обзора, посвящена состоянию исследований по созданию и совершенствованию адсорбентов метана на основе высокопористых металлоорганических (МОК) и ковалентных органических (COF) каркасных материалов, гибридных композиционных материалов и ряда других структур. Основное внимание уделено способам модифицирования этих материалов, дизайну их структуры, настраиванию размера пор в целях максимально полного использования их нанопористого пространства для хранения метана.

Металлоорганические каркасные материалы как потенциальные сорбенты метана

В последние годы пристальное внимание исследователей привлекают высокопористые металлоорганические каркасные материалы (МОК, metal-organic frameworks – MOFs) [4–11]. Металлоорганические каркасы представляют собой координационные соединения, содержащие металл или неорганические кластеры металла (называемые вторичными структурными единицами), координированные органическими лигандами (линкерами) – обычно через карбоксилатные группы или атомы азота. При этом образуется каркас определенной топологии; пустое пространство в каркасной структуре образует пористую сеть. Наряду с большим разнообразием формы пор, важным свойством МОК является однородное распределение пор по размеру [12]. Поры МОК не имеют стенок, что отличает их от других пористых материалов. Из-за наличия открытых полостей, соединяющихся между собой каркасными блоками, МОК имеют высокую удельную площадь поверхности ($2000\text{--}3000 \text{ м}^2/\text{г}$ и выше) и большой объем пор – от 0.8 до 2.5 см^3 , которые могут быть доступными для мо-

лекул многих газов [13]. Сообщалось о получении МОК с величиной удельной площади поверхности по БЭТ более $7840 \text{ м}^2/\text{г}$ [14].

Процесс получения МОК включает стадии синтеза, активации и, при необходимости, функционализации. Самым распространенным методом синтеза является сольвотермальный или гидротермальный (выращивание кристаллов МОК в среде растворителя, в частности, в водной среде). Также используются: электрохимический, микроволновой, ультразвуковой и механохимический методы, и метод медленной диффузии. Процесс активации заключается в удалении молекул растворителя из образованного каркаса, что приводит к освобождению пор. От метода получения в большой степени зависят текстурные свойства, сорбционные характеристики, устойчивость МОК к механическому, химическому и тепловому воздействию, а также стоимость материала [4, 15]. Номенклатура наиболее известных МОК, а также их строение и методы синтеза описаны в ряде обзорных работ, например [7, 16]. Ниже будут приведены названия МОК в соответствии со сложившейся номенклатурой.

Так, в работе [17] сообщалось о получении координационного полимера тримезината меди Cu-BTC ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), где BTC – 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота), также известного как HKUST-1 или MOF-199 [18]. Были использованы три различных метода синтеза: А – медленное испарение органического растворителя; В – сольво-термальный синтез с использованием модулятора полиэтиленгликоля; С – так называемый «зеленый синтез» с непосредственным осаждением продукта из водного раствора исходных реагентов *in situ*. Показано, что метод и условия синтеза оказывают влияние на структурные свойства и адсорбционную способность МОК. Значения удельной поверхности образцов, полученных методами А, В и С, составили 1378, 830 и $1562 \text{ м}^2/\text{г}$, объема микропор – 0.51, 0.31 и $0.61 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно. Количество адсорбированного метана коррелировало с величинами удельной площади поверхности и объема микропор и для образца, полученного по методу А, составило $17.5 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (при 1 атм и 296 К) и $53.9 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (при 1 атм и 233 К).

Авторы [19] предложили метод получения HKUST-1 с использованием в качестве среды ионных жидкостей (ИЖ) и одновременным микроволновым воздействием на реакционную смесь. Было

обнаружено, что параметры синтеза, такие как время реакции и содержание ИЖ в реакционной смеси, существенно влияют на фазовую чистоту, кристалличность, размер кристаллитов и текстурные свойства полученных образцов HKUST-1. Образцы HKUST-1, синтезированные таким методом, имели развитую поверхность (до 1782 м²/г) и объем микропор (до 0.71 см³/г) и обладали высокой адсорбционной способностью по метану (а также этану), сравнимой со значениями поглощения метана лучшими адсорбентами на основе МОК. Величина адсорбции метана увеличивалась с уменьшением размера кристаллитов и достигала 1.03 и 9.37 ммоль/г (при температуре 296 К и давлениях 1 и 20 атм, соответственно).

Геометрическая конфигурация МОК во многом определяется центральным атомом металла или его вторичной структурной единицей. Кроме того, в зависимости от типа и количества органических линкеров, изменяется пространственная структура каркасной решетки и, соответственно, размеры ее внутренних полостей. При выборе лиганда можно руководствоваться двумя подходами: изменять длину лиганда за счет удлинения его углеродной цепи (получение так называемых изоретикулярных структур), а также изменять расположение функциональных групп в лиганде. Таким образом можно получать огромное количество металлоорганических каркасных структур. Подбор органического фрагмента позволяет соответствующим образом «настраивать» характеристики МОК, в том числе регулировать размер пор. МОК проявляют большое структурное разнообразие, поскольку возможны комбинации из огромного набора строительных блоков с созданием различных вариантов конструкций [20].

Важная особенность МОК – возможность их постсинтетической модификации, то есть внесения химических изменений в МОК после синтеза (например, [21, 22]). Такого рода модификация является относительно простым и удобным средством для получения конкретных структур с желаемой химической функциональностью. В ходе постсинтетической модификации возможна замена или функционализация как металлических кластеров, так и органических линкеров. Этот подход особенно полезен, когда включение определенных химических функциональных групп посредством прямого

синтеза затруднительно или невозможно. Авторы [22] рассматривают ряд стратегий, включающих методы функционализации узлов МОК: включение лиганда с помощью растворителя, осаждение атомного слоя в МОК, а также метод замены структурных линкеров, называемый обменом линкеров с помощью растворителя, или постсинтетическим обменом.

На сегодняшний день синтезировано и исследовано более 20 тыс. металлоорганических каркасных соединений [5]. На их основе в последние годы были составлены подробные базы данных, включающие в себя не только реально синтезированные МОК (например, база CoRE [23]), но и многочисленные варианты вторичных структурных единиц и лигандов и гипотетических металлоорганических структур [24]. Для ряда этих структур была рассчитана поглощающая способность по отношению к различным газам с использованием методов молекулярного моделирования. В работе [25], которая называется «Периодическая таблица металлоорганических каркасов», показано, что в состав МОК могут входить элементы, расположенные практически во всех группах периодической таблицы Менделеева. С этой точки зрения рассматриваются металлы, образующие соединительные узлы МОК, лиганды, которые связывают эти узлы на основе металлов, а также гостевые молекулы, которые находятся в порах МОК. Наиболее известные соединения на основе Cu, Al, Zn, Ni, Zr и Fe.

В 2014 г. Национальный институт стандартов и технологий (NIST) (США) официально ввел в действие программу, посвященную научным разработкам в области адсорбции, содержащую два основных направления. Первое из них – измерительная лаборатория под названием NIST Facility for Adsorbent Characterization and Test (FACT); второе – хранилище данных по адсорбции под названием «База данных новых и перспективных адсорбентов NIST/ARPA-E (NIST-ISODB)» – бесплатная сетевая база экспериментальных данных, содержащая, в том числе, изотермы адсорбции, полученные экспериментальным путем¹.

¹ <https://adsorption.nist.gov/factlab>.

Одной из наиболее подробных баз данных о структуре соединений является база Кембриджского центра структурных данных (Cambridge Structural Database, Великобритания) под эгидой некоммерческого Кембриджского центра кристаллографических данных (Cambridge Crystallographic Data Centre²), содержащая около 70 тыс. структур МОК (данные на 2019 г) [26]. Данные находятся в свободном доступе, их можно использовать, в том числе, для поиска оптимальных структур адсорбентов метана. Важной задачей является точная классификация металлоорганических структур и идентификация их как МОК. Начиная с 2016 г., Кембриджский центр структурных данных классифицирует такие структуры как МОК, используя семь различных критериев химической связи (вследствие чего из подмножества МОК было удалено порядка 150 тыс. структур) [27]. Авторы [26] сообщают о разработке алгоритмов для разделения всеобъемлющего семейства МОК на ряд подгрупп в соответствии с некоторыми из их ключевых химических и физических характеристик: металл или кластер металла, сетка и размерность пор, химия поверхности (то есть, функциональные группы) и хиральность. Представленный подход позволяет исследователям просматривать и эффективно искать целевые семейства металлоорганических, а также других пористых полимерных каркасов на основе наиболее известных вторичных строительных единиц.

В обзорной работе [27] приводится подробное описание ряда существующих баз данных и исследуется, как молекулярные модели и моделирование адсорбции газа в МОК влияют на открытие эффективных МОК для хранения метана и других приложений, а также на направление исследовательских усилий на рутинное вычисление обнаружения МОК для инженерных приложений на основе адсорбции. В работах [28, 29] С. Wilmer с сотрудниками разработали вычислительный подход для создания структурных моделей МОК из химической библиотеки строительных блоков, а затем провели отбор с целью установить перспективные материалы для хранения метана. Критерием служила величина абсолютного объемного поглощения метана при 35 бар и 298 К. На основании анализа множества

комбинаций строительных блоков было получено 137 953 гипотетических структур МОК, из которых 300 могли быть потенциальными кандидатами для хранения метана. Для одного из образцов МОК – NOTT-107 [30], являющегося метилированным аналогом каркаса PCN-14 ($\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{adip})\cdot 2\text{DMFA}$, где adip – 5,5'-(9,10-антрацендиил)диизофталева кислота, ДМФА – диметилформамид), расчеты были подтверждены экспериментально. Объемная емкость по метану для синтезированного NOTT-107 была лишь на 8% ниже, чем расчетная ($213 \text{ см}^3(\text{STD})/\text{см}^3$ при 298 К и 35 бар), что может быть связано с неполной активацией пор. Это подтверждается и разницей между измеренной и вычисленной величинами площади поверхности (1770 и $2207 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно). Исследование 122 835 гипотетических МОК с использованием метода моделирования Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля (GCMC) показало, что их максимально достижимая рабочая емкость между 65 и 5.8 бар и 298 К может составить $206 \text{ см}^3(\text{STD})/\text{см}^3$. Дальнейший расчет [31] показал, что предельную величину рабочей емкости можно несколько увеличить за счет включения координационно ненасыщенных сайтов в структуру МОК, но она все равно оказалась ниже заявленных требований DOE. Однако подчеркивается, что эти выводы относятся к так называемым жестким МОК, то есть к каркасам, которые не изменяют конформацию при адсорбции гостевых молекул. Следует отметить, что здесь и далее по умолчанию будут приведены значения абсолютной, или общей, адсорбции метана N_a , которую рассчитывают [29], исходя из значений избыточной адсорбции N_e , определяемой экспериментально, по формуле (1):

$$N_a = N_e + \rho_{\text{CH}_4} \cdot V_p, \quad (1)$$

где ρ_{CH_4} – плотность метана в свободном объеме при соответствующих значениях давления и температуры; V_p – общий удельный объем пор сорбента.

В развитие этих работ был предложен проект «Геном материалов», направленный на поиск высокоэффективных адсорбентов для хранения природного газа [32]. С использованием методов молекулярного моделирования было проведено сравнение 650 тыс. гипотетических высокопористых материалов, включая МОК, с точки зрения взаимосвязи между структурными характеристиками и рабочей

² <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-core/components/csd>.

емкостью по метану и выбраны наиболее перспективные с этой точки зрения соединения.

Молекулярное моделирование дает весьма точные прогнозы. Однако детальная характеристика и высокопроизводительный скрининг огромного количества МОК, которые могут быть потенциально синтезированы путем объединения различных структурных строительных блоков, выходят за рамки современных компьютерных возможностей. Поэтому в работе [8] был предложен альтернативный подход, основанный на архитектуре автоматизированного машинного обучения, согласно которому можно строить модели машинного обучения и статистического прогнозирования химических свойств МОК и весьма точно оценивать их прогностические характеристики³. Авторы демонстрируют возможности такого подхода на примере прогнозирования поглощения углекислого газа и метана при различных термодинамических условиях. Использование нейросетей для создания кристаллических нанопористых материалов также описано в работе [33].

Уникальные свойства МОК обусловили проведение многочисленных исследований с целью использования их в различных приложениях [34–40], в том числе, связанных с аккумулярованием водорода [41–43], адсорбционным удалением токсичных загрязнителей из водных растворов [17, 44, 45] и селективным выделением метана из газовых смесей [46–48].

Применение металлоорганических каркасных материалов для хранения метана является многообещающим, поскольку МОК имеют большую удельную поверхность и пористость, обладают возможностью настройки формы и размера пор (как микро-, так и мезопор) в процессе синтеза, а также возможностью постсинтетической модификации, функционализации и получения композитных материалов на их основе. Открытая система пор МОК может способствовать эффективному массопереносу [12]. Кроме того, на основе МОК возможно создание иерархической системы пор, в которой микропоры и мезопоры могут сосуществовать в одном материале. По величине сорбционной емкости многие МОК сравнимы с лучшими образ-

цами активированных углей и даже превосходят их [13, 49]. Возможность использования МОК в качестве сорбентов для хранения метана впервые была продемонстрирована в 1997–2002-х гг. [50–52]. С этого времени, и особенно в последнее десятилетие, появилось множество как оригинальных, так и обзорных работ по исследованию МОК в качестве потенциальных адсорбентов метана [5–7, 53–59]. Эти работы затрагивают различные аспекты, касающиеся синтеза, оптимизации МОК, изучения их свойств и механизма адсорбции.

Пути повышения адсорбционной емкости МОК

В зависимости от состава и структуры, некоторые металлоорганические каркасы обладают высокой гравиметрической, но при этом небольшой объемной емкостью по метану. В свою очередь, существуют МОК, демонстрирующие высокие показатели объемного поглощения, но небольшую гравиметрическую емкость. Следовательно, остается большой проблемой получить МОК с высокими значениями и гравиметрической, и объемной емкости по метану.

Пути к решению этих задач лежат в увеличении удельной поверхности, модификации пористой структуры с целью получения пор с размерами, подходящими для адсорбции молекул CH_4 , в создании сайтов связывания молекул CH_4 с МОК и настройке их оптимальных энергетических характеристик, а также в повышении плотности каркасных материалов.

Один из путей увеличения гравиметрической емкости – увеличение удельной поверхности и пористости МОК. Ранее было показано [60], что гравиметрическая емкость МОК, так же как и для активированных углей, линейно связана с величиной удельной поверхности материала.

Авторы [61] синтезировали и исследовали серию каркасных материалов (NOTT-100, NOTT-101, NOTT-102, NOTT-103 и NOTT-109) на основе двухъядерного комплекса тетракарбоксилата меди $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$. (Следует отметить, что такого рода линкеры, имеющие структуру гребного колеса, часто используются при создании МОК из-за относительной легкости сборки материалов и их совместимости с широким спектром функциональных групп лигандов [62]). Каркасы имели

³ <https://app.jadbio.com/share/86477fd7-d467-464d-ac41-fcbb0475444b>.

аналогичные структуру и топологию, значения площадей их поверхности последовательно увеличивались от 1661 до 3342 м²/г. Было получено эмпирическое уравнение (2), связывающее N_e – избыточное поглощение метана при комнатной температуре и 35 бар (в см³ (СТД)/г) и V_p – объем пор (в см³/г) для разных образцов МОК:

$$N_e = -126.693V_p^2 + 381.616V_p - 12.571. \quad (2)$$

В работе [63] было высказано предположение, что для достижения критериев DOE гипотетический МОК должен иметь удельную площадь поверхности 7500 м²/г и объем пор 3.2 см³/г (при 35/65 бар и 298 К). В свою очередь, авторы [64] предположили, что уровень DOE труднодостижим, поэтому значительно улучшить как объемное, так и гравиметрическое поглощение может небольшое снижение температуры хранения. При температуре 270 К величина удельной площади поверхности, позволяющая достигнуть показателя DOE, должна быть существенно меньшей – до 4900 м²/г. Действительно, исследованные в данной работе два металлоорганических каркаса – NU-111 на основе бикарбоксилата меди и MOF-177 на основе трибензоата цинка (с объемом пор 2.09 и 1.89 см³/г, соответственно) при понижении температуры до 270 К при 65 бар продемонстрировали не только очень большую гравиметрическую емкость (0.50 и 0.43 г/г), но также одно из самых высоких значений рабочей емкости, зарегистрированных при этих условиях – 239 и 230 см³(СТД)/см³.

Однако в реальности связь гравиметрической емкости с удельной поверхностью оказалась не столь однозначна. На основании теоретического скрининга гипотетических МОК, было показано, что гравиметрическая емкость по метану увеличивается с ростом удельной площади поверхности только до значений 2500–3000 м²/г [28]. Дальнейшее увеличение удельной площади поверхности не приводит к увеличению количества адсорбированного метана. Этот вывод был подтвержден также авторами [49] при сравнении характеристик известных реальных МОК. По-видимому, при дальнейшем росте площади поверхности увеличивается размер пор и ухудшается взаимодействие молекул метана с поверхностными атомами. Кроме того, величина удельной поверхности прямо пропорциональна объему микропор. В свою очередь,

чем выше объем микропор, тем меньше плотность материала. Превышение «предельного» значения удельной поверхности ведет к увеличению объема микропор и может существенно ухудшить объемную емкость хранения метана, так как уменьшаются плотность МОК.

Чтобы материал имел высокую объемную емкость по метану, он должен содержать большое количество адсорбционных центров на единицу объема материала. Если центры адсорбции расположены на поверхности материала (на стенке поры), их плотность будет пропорциональна объемной площади поверхности. Однако, вследствие взаимодействия молекул адсорбата между собой, в более крупных порах молекулы CH₄ могут находиться в отдалении от их стенок [8]. В этом случае плотность центров адсорбции связана не с объемной площадью поверхности материала, а с долей пустот [31, 65].

На основании масштабных расчетов характеристик гипотетических МОК был сделан вывод, что потенциальные адсорбенты МОК для хранения метана должны обладать следующими основными характеристиками [28]:

- удельная площадь поверхности должна лежать в диапазоне 2500–3000 м²/г;
- оптимальный диаметр пор должен составлять около 4 или 8 Å, что соответствует размещению 1 или 2 молекул метана;
- оптимальная изостерическая теплота адсорбции CH₄ должна быть 12–15 кДж/моль.

Теплота адсорбции определяется энергией связи между адсорбированными молекулами метана и адсорбентом, а также энергией взаимодействия адсорбат–адсорбат и зависит от природы и строения центров адсорбции и среднего размера микропор [7]. Для выполнения этого условия важно, чтобы при небольшом давлении (5 бар) энтальпия адсорбции была достаточно низкой для обеспечения наиболее полной десорбции, так как адсорбционная способность материала при низком давлении коррелирует, в первую очередь, с энтальпией адсорбции, а не с пористостью сорбирующих материалов [66]. Более высокие значения изостерической теплоты адсорбции будут способствовать удерживанию метана в порах при низком давлении, что приводит к снижению рабочей емкости.

В последние годы было разработано множество стратегий повышения емкости адсорбентов на основе МОК для хранения метана, включающих физическую (изменение структуры) и химическую модификацию и функционализацию МОК, а также их сочетание [6, 22, 67].

Одним из путей повышения сорбционной способности МОК является введение открытых координационно ненасыщенных металл-центрированных сайтов. Так, серия ММОФ-74 в качестве лиганда использует 2,5-диоксидо-14-бензолдикарбоксилат. Эти МОК имеют аналогичные сотам сетевые структуры, содержащие большие микропоры диаметром 11–12 Å и высокую плотность открытых металлических сайтов. Было показано, что иммобилизация высокой плотности на таких сайтах в МОК значительно увеличивает поглощение метана. Максимальная объемная емкость по метану для NiMOF-74 может достигать 230 и 251 см³(СТД)/см³ (35 и 65 бар и 298 К, соответственно) [63, 65].

Следует отметить, что большое количество МОК с относительно высоким поглощением метана при 4.5 бар (выше 0.04 г/г), независимо от площади поверхности, является медь-центрированными [68]. По-видимому, медь-содержащие центры (обычно Cu(II)) – сильные центры первичной адсорбции. При адсорбции молекулы метана сначала занимают открытые Cu-центрированные сайты и распределяются неравномерно в адсорбенте. С другой стороны, из-за более высокой энергии адсорбции Cu-центрированные МОК часто показывают более высокие значения избыточного поглощения CH₄ при низких давлениях, чем МОК с другими металлическими центрами (например, цинк-содержащий IRMOF-1), что может приводить к снижению рабочей емкости.

В работе [69] сообщается о сольвотермическом синтезе МОК на основе Cu(II) с карбоксилатным лигандом (Cu-BDC, где BDC – 1,4-бензолдикарбоновая кислота), который имеет адсорбционную емкость по метану 11.78 ммоль/г (при 20 бар и 298 К). Высокая сорбционная способность МОК обусловлена как наличием открытых металл-центрированных сайтов, так и соответствующим диаметром пор каркаса, благодаря которым усиливается взаимодействие между CH₄ и адсорбентом.

МОК, содержащие открытые металл-центрированные сайты, обычно имеют высокую изостериче-

скую энтальпию адсорбции (от 17 до 21 кДж/моль), что свидетельствует о значительно более сильном взаимодействии метан-адсорбент по сравнению с такого рода взаимодействиями в МОК без открытых металл-центрированных сайтов (обычно от 10 до 15 кДж/моль). Однако вследствие сильного взаимодействия с каркасом 25–40% метана может оставаться адсорбированным при 5 бар и 298 К. К тому же, такие сайты часто быстро насыщаются после приема гостевой молекулы и, таким образом, снижают сорбционную емкость по метану. Этот эффект особенно заметен в случае высокого давления, когда в процессе поглощения метана преобладают взаимодействия адсорбат-адсорбент [65].

Один из наиболее известных и перспективных медьсодержащих МОК – HKUST-1, состоящий из двухконтурных Cu₂(COO)₄ вторичных единиц по типу гребных колес, соединенных 1,3,5-бензолтрикарбоксилатными (BTC) линкерами [63]. Его трехмерная структура содержит три различных типа ячеек диаметром ~4, 10 и 11 Å, подходящих для хранения метана. Для достижения высоких значений параметров адсорбции очень важна оптимизация процедуры синтеза и активации МОК. После удаления аксиально координированных молекул воды ионы меди становятся координационно ненасыщенными, что способствует связыванию с молекулами газа. HKUST-1 показывает исключительно высокие значения объемной емкости – 227 и 267 см³(СТД)/см³ при 35 и 65 бар и 298 К, соответственно, что можно было бы объяснить наличием сильного связывания метана с металлическими сайтами. Вместе с тем, его рабочая емкость также высока – 190 см³(СТД)/см³ (при снижении давления в интервале 65–5 бар и 298 К). Благодаря таким высоким показателям, этот МОК рассматривается в большом количестве работ как эталонный. Кроме того, он производится для коммерческого использования (торговая марка Basolite C300).

В структуре HKUST-1 присутствуют как открытые металл-центрированные сайты, обеспечивающие сильное взаимодействие адсорбат-адсорбент, так и множественные узкие карманы связывания с малыми порами, в которых взаимодействие осуществляется за счет слабых дисперсионных сил. При исследовании поведения дейтерированного метана CD₄ на HKUST-1 методом нейтронной порошковой дифракции *in situ* было

показано, что адсорбция метана предпочтительно происходит в связывающих карманах внутри небольших октаэдрических полостей МОК, а не через прямые взаимодействия на открытых сайтах Cu(II) [70]. В результате, суммарная энергия связи при множественных взаимодействиях внутри пор (21.8 кДж/моль) оказывается выше, чем энергия связывания молекул метана на одном открытом центре Cu(II) (9.4 кДж/моль). Такой механизм, наряду с бимодальным распределением пор по размерам, может объяснить столь высокую производительность HKUST-1 по отношению к метану. Однако следует отметить, что значения объемного поглощения рассчитаны, исходя из идеальной плотности монокристаллов, хотя в действительности плотность упаковки МОК намного ниже.

Был синтезирован ряд (3,24)-связанных изоструктурных МОК на основе Cu(II) с различной функционализацией линкерного скелета [71]. Каркасы, названные MFM-112, MFM-115 и MFM-132 (MFM – Манчестерский каркасный материал, заменяющий более раннее название NOTT), включали центральное фенильное кольцо, азотный центр в ядре гексакарбоксилата и функционализированный антрацен. Изменение центральной части гексакарбоксилатных лигандов, в которой находятся три ковалентно связанных изофталатных звена, привело к образованию структур с различной функциональностью и геометрией пор. И MFM-112a, и MFM-115a (индекс «a» обозначает полностью активированный материал) демонстрируют высокую объемную емкость – 236 и 256 см³(СТД)/см³ при 80 бар и 298 К, соответственно. Кроме того, MFM-115a имеет очень высокую рабочую емкость по CH₄ – 208 см³(СТД)/см³ от 5 до 80 бар при комнатной температуре, что делает его одним из лучших металлоорганических каркасов для хранения метана. Исследования методом нейтронной порошковой дифракции *in situ* на сайтах связывания в MFM-132a и MFM-115a с дейтерированным метаном CD₄ показали, что первичный сайт связывания расположен в небольшом кармане, образованном структурным звеном [(Cu₂)₃(изофталат)₃] и тремя антраценовыми/фенильными кольцами. Открытые центры Cu(II) в этих каркасах являются сайтами вторичной или третичной адсорбции. Таким образом, экспериментально продемонстрировано, что связывание с молекулами метана внутри тесной

полости может быть более сильным, чем на открытых металлических сайтах.

Блокирование открытых металл-центрированных сайтов может привести к увеличению рабочей емкости. Так, была предложена оригинальная многоуровневая стратегия мультифункционализации Zr-содержащего LIFM-28 [72]. В процессе пост-синтетической модификации два типа дополнительных «распорок» (слайсеров) (с разной длиной и переменными функциональными группами) точно вставляются в два вида полостей («карманов») исходного МОК. Исходный каркас LIFM-28 функционализировали разным количеством метильных групп. Каждая элементарная ячейка вновь образованных LIFM-82 и LIFM-83 содержит, соответственно, шесть и четыре метильные группы. Установленные распорки связывают открытые металл-центрированные сайты исходного LIFM-28 и затрудняют к ним доступ молекул метана. Это привело к увеличению рабочей емкости, так как меньше CH₄ адсорбировалось при низком давлении. В результате, LIFM-82 и LIFM-83 показывают очень высокие значения объемного поглощения – 271 и 265 см³(СТД)/см³ при 80 бар и 298 К, а также рабочей емкости – 218 и 213 см³(СТД)/см³ при 80–5 (при понижении давления от 80 до 5) бар и 298 К, соответственно. Следует отметить, что благодаря обратимой установке или удалению этих двух типов «распорок» обратимо меняется топология и поровая структура, следовательно, можно решать разные задачи с использованием одного и того же исходного МОК.

Пути повышения адсорбционной емкости МОК. Оптимизация структуры пор

Распространенные методы оптимизации пористой структуры МОК:

- увеличение плотности хранения метана;
- переплетение или взаимопроникновение двух каркасов друг в друга (катенация);
- синтез изоморфных и изоретикулярных структур с использованием удлиненных органических линкеров;
- создание структур различной топологии;
- создание дефектов поверхности;

– функционализация МОК различными группами (в том числе метильными и этильными группами, а также атомами N, F и др.).

На практике часто применяется сочетание этих методов.

Было показано [73], что важной стратегией **увеличения плотности хранения метана** является оптимизация размера пор, в том числе создание пор с размерами, кратными кинетическому диаметру молекулы метана (3.8 Å) [74], чтобы свести к минимуму неиспользуемое «мертвое» пространство внутри пор. При этом диаметр поры должен соответствовать нахождению одной или двух молекул CH₄, так как больший размер пор приводит к ослаблению взаимодействия «гость–хозяин» и уменьшению количества молекул метана, взаимодействующих с поверхностью пор, что снижает эффективность адсорбции.

Авторы [75] синтезировали металлоорганический каркасный материал МАФ-38 (Zn₃(рурз)₃(bc) (где Нрурз-4 – (1Н-пиразол-4-ил)пиридин)), который не содержит открытых металл-центрированных связывающих сайтов. МАФ-38 имеет два типа ячеек с малыми порами с внутренним свободным диаметром приблизительно 6.2 и 8.6 Å, которые образуют трехмерную иерархическую систему взаимопроникающих пор (общий объем пор – 0.808 см³/г, удельная площадь поверхности – 2022 м²/г). Этот каркас демонстрирует высокие значения гравиметрической и объемной емкости – 24.7 мас. % и 263 см³(СТД)/см³ (65 бар и 298 К), а также рабочей емкости по метану – 17.6 мас. % и 187 см³(СТД)/см³ (65–5 бар и 298 К), соответственно. Такие высокие показатели, по-видимому, достигаются за счет пор оптимального размера и структуры сайтов связывания с органическим лигандом, а также связей адсорбат–адсорбат. Расчеты, проведенные рядом методов, показали, что данная структура позволяет существенно увеличить плотность упаковки молекул метана в порах. Это приводит к эффективному использованию порового пространства и очень высокой энтальпии адсорбции (более 21 кДж/моль), которая может изменяться в зависимости от покрытия поверхности молекулами метана.

Была предпринята попытка улучшить сорбционные свойства МОК на основе Zn и бен-

зол-1,3,5-три-β-акрилата (ВТАС) путем создания достаточного для адсорбции метана места вокруг вторичной структурной единицы Zn₄O(CO₂)₆ с минимальным мертвым пространством, что должно было привести к увеличению объемной емкости хранения [66]. С этой целью были синтезированы и исследованы пять МОК:

– MOF-950 и MOF-905 с дополнительными линкерами Zn₄O(ВТАС)₂ и Zn₄O(BDC)(ВТАС)_{4/3}, соответственно;

– функционализированные MOF-905: MOF-905-Me₂, MOF-905-Naph и MOF-905-NO₂, (Me – метил, Naph – нафталиндикарбоксилат).

Использование более коротких органических линкеров минимизирует мертвое пространство, не затрагивая места для адсорбированных молекул метана. Один каркас из этой серии (MOF-905 с бензолдикарбоновой кислотой) показал очень высокое гравиметрическое поглощение 310 см³/г и высокую рабочую емкость 203 см³(СТД)/см³ (80–5 бар и 298 К). Авторы связывают такой результат с оптимизацией размера пор при введении дополнительного линкера путем уменьшения более крупных (до 18 Å) и увеличения меньших (до 6 Å) пор по сравнению с исходным MOF-205. Кроме того, из-за относительно невысокой энтальпии сорбции количество метана, остающегося адсорбированным при 5 бар, невелико (25 см³(СТД)/см³), что объясняет высокие значения рабочей емкости MOF-905.

Функционализированные MOF-905 демонстрировали менее выдающиеся результаты, вероятно, из-за того, что введенные метильные и другие функциональные группы могут блокировать доступ метана к месту первичной адсорбции, а не усиливать взаимодействие адсорбат–адсорбент.

Для увеличения плотности хранения авторы [76] с использованием метода большого канонического моделирования Монте-Карло разработали два гипотетических МОК на основе NU-109, содержащего кластеры CuO типа гребного колеса. Было показано, что использование громоздких линкеров, модифицированных триптиценом, позволяет получить более плотную структуру каркаса, что может привести к увеличению поглощения метана при относительно низком давлении и достижению более высокого объемного поглощения. Расчетные значения гравиметрической и объ-

емной емкости составили 48.05 и 42.95 мас. % и 213.53 и 240.67 см³(СТД)/см³ против 55.23 мас. % и 173.03 см³(СТД)/см³ для исходного МОК (65 бар и 298 К), соответственно.

Модифицировать структуру пор материала можно за счет **переплетения или взаимопроникновения двух каркасов друг в друга (катенации)**. Такие МОК состоят из взаимосвязанных каркасов, образующих дополнительные поры различных размеров, причем их размер меньше, чем в несвязанных аналогах. Помимо увеличения микропористости, катенация приводит к появлению дополнительных сайтов адсорбции за счет образования цепочки каркасов. Это приводит к более прочному взаимодействию адсорбат-адсорбент, что, в свою очередь, повышает адсорбционную способность металлоорганического каркаса [67, 77].

Авторы обзора [13], рассматривая механизмы адсорбции метана на каркасных материалах, среди МОК, представляющих особый интерес, выделяют соединения типа M₂(L)₂(dabco) (где M – металл, L – лиганд, dabco – 1,4-дiazобисцикло[2,2,2]октан), в которых лиганд выступает в качестве «подпорки» и формирует особую пористую структуру [78]. Соединения состоят из двухцентровых гребных колес, связанных четырьмя дикарбоксилатными лигандами в двумерные слои с квадратной сеткой. Осевые участки гребных колес заняты атомами азота нейтральных dabco-лигандов, соединяющих плоские слои в трехмерную структуру с кубической сетчатой топологией. Использование короткого лиганда dabco, имеющего форму «треноги», в качестве «подпорки» может эффективно предотвратить образование цепочек каркаса, в результате чего получаются непересекающиеся структуры с высокой пористостью. В свою очередь, при введении бидентатных столбчатых линкеров более длинных, чем dabco, могут образовываться множественные взаимопроникающие каркасы. Таким образом можно проводить настройку оптимальных параметров путем введения бидентатных лигандов с последовательным изменением их длины. Это позволяет образовывать целый ряд изоретикулярных взаимопроникающих структур с различными размерами пор. Наибольшая величина поглощения CH₄ в ряду таких соединений составила 213 см³/г при 35 бар и 298 К при использовании Cu₂(sdc)₂(dabco), где sdc – остаток стиролдикарбоновой кислоты.

Еще одним подходом к настройке оптимального порового пространства является создание **изоморфных и изоретикулярных структур**. М. Zhang с соавторами (группа J. Bai из Нанкинского университета) [79] в 2017 г. сообщили о точной настройке порового пространства и химического состава в семействе изоморфных МОК на основе PCN-14. Этот МОК имеет очень высокую общую и рабочую объемную емкость. Высокое поглощение метана PCN-14 связано с его подходящими по размерам порами, доступными медь-центрированными сайтами и высокой площадью поверхности по БЭТ. С целью повышения рабочей емкости по метану был получен ряд МОК с последовательным увеличением количества лигандов: [Cu₂(L₂)(H₂O)₂]_n (NJU-Bai-41), [Cu₂(L₃)(H₂O)₂]_n (NJUBai-42) и [Cu₂(L₄)(ДМФА)₂]_n (NJU-Bai-43). Каркасы имеют оптимальный размер пор и развитую площадь поверхности. Оказалось, что изменения в структуре и химическом составе оказывают влияние на объемные значения поглощения и рабочей емкости по метану. Благодаря точной настройке структурных параметров удалось снизить поглощение CH₄ при низком давлении и увеличить поглощение при высоком давлении. В результате, рабочая емкость NJU-Bai-43 достигла 198 см³(СТД)/см³ при 65–5 бар и 298 К, что является одним из самых высоких для МОК в этих условиях и превосходит соответствующее значение для исходного PCN-14. NJU-Bai-43 также демонстрирует высокую гравиметрическую рабочую емкость – 0.221 г/г. Сравнительные характеристики этих адсорбентов представлены в табл. 1 [79].

F. Moreau, D. Kolokolov с соавторами сконструировали серию изоретикулярных октакарбоксилатных МОК (от MFM-180 до MFM-185) с различной длиной линкеров [80]. Удлинение линкера в этой серии позволяет избирательно расширять поры только в одном измерении, при этом площади поверхности систематически увеличиваются от 2610 до 4730 м²/г. Исследования адсорбции CH₄ показали, что увеличение длины линкера не приводит к снижению рабочей емкости из-за поглощения при низком давлении, при этом значения гравиметрического и объемного поглощения при более высоком давлении увеличиваются. Активированный MFM-185a обеспечил высокую рабочую емкость

Таблица 1. Сравнительные характеристики изоморфных МОК на основе PCN-14 [79]

№	Адсорбент	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Гравиметрическая емкость при 35 (65) бар и 298 К, г/г	Объемная емкость при 35 (65) бар и 298 К, см ³ (СТД)/см ³	Рабочая емкость при 65–5 бар и 298 К, см ³ (СТД)/см ³	Q_{st} , кДж/моль
1	PCN-14	2170	0.85	0.163 (0.193)	195 (230)	157	18.70
2	NJU-Bai-41	2370	0.92	0.196 (0.236)	245 (204)	172	17.77
3	NJUBai-42	2830	1.07	0.209 (0.254)	247 (203)	193	14.49
4	NJU-Bai-43	3090	1.22	0.225 (0.283)	254 (202)	198	14.45

по метану – как гравиметрическую, так и объемную: 0.24 г/г и 163 см³(СТД)/см³ (65–5 бар, 298 К). Такие свойства MFM-185a можно объяснить избирательным удлинением трубчатых ячеек с фиксированным диаметром, что не только способствует увеличению объема пор, но также гарантирует эффективную упаковку молекул CH₄ в порах МОК.

В целом, многосвязные (multi-connected), в том числе поликарбоксилатные, линкеры имеют большой потенциал применения в адсорбции, так как многосвязность линкера влияет на такие свойства МОК, как топология, пористость, стабильность и функциональность. Поликарбоксилатные лиганды используются для создания металл-мультикарбоксилатных каркасов, которые можно направленно модифицировать, меняя окружение пор. Высокая степень сшивки может повысить стабильность и возможности настройки каркасов. Исследованиям МОК на основе мультикарбоксилатных линкеров посвящен обзор [9].

В работе [38] был исследован высокомикropористый Al-soc-MOF-1 с объемом пор более 2 см³/г и площадью поверхности 6000 м²/г (по Ленгмюру) на основе квадратно-восьмигранной топологии (square-octahedron topology, soc). Дизайн на основе такой топологии включает полости и каналы, микropористость которых можно точно регулировать путем настройки квадратного строительного блока – тетракарбоксилатного лиганда. Был получен ряд изоретикулярных структур МОК на основе кластеров алюминия с четырехугольными лигандами. Сочетание экспериментальных исследований с моделированием методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля показало, что исходный Al-soc-MOF-1, в отличие от различ-

ных гипотетических изоретикулярных структур типа Al-soc-MOF на основе сжатых, удлиненных и функционализированных лигандов, имеет лучшее соотношение между объемным и гравиметрическим поглощением и работает в широком диапазоне давлений и температур. Этот МОК считают эталонным, так как он демонстрирует одно из самых высоких значений гравиметрической емкости адсорбции CH₄ по сравнению с другими микropористыми металлоорганическими каркасами (361 см³(СТД)/г (0.258 г/г) при 35 бар и 298 К), а также значительную рабочую емкость – 201 см³(СТД)/см³ при снижении давления от 80 до 5 бар и 298 К. Показатели существенно возрастают при понижении температуры и при 258 К достигают целей DOE (264 см³(СТД)/см³).

I. Spanopoulos с сотрудниками [81] с целью увеличения гравиметрической емкости получили серию изоретикулярных tbo-MOF на основе HKUST-1, имеющего tbo-топологию (топология tbo – «скрученный борацит», twisted boracite, представляет собой ряд треугольных и квадратных строительных блоков, соединенных в регулярный каркас). Для этого был специально разработан и синтезирован жесткий карбоксилатный высокоароматический восьмигранный линкер (1,2,4,5-тетрацис-[4-(3',5'-дикарбокси-1,1'-бифенил)]-3,6-диметилбензол) tbo-топологии, имеющий структуру гребного колеса с карбоксилатными лигандами. Предполагалось, что использование расширенного органического лиганда позволит усовершенствовать исходный МОК и получить каркасный материал с определенным размером и объемом пор. Действительно, введение такого линкера в структуру исходного HKUST-1 привело

к существенному увеличению удельной площади поверхности (как гравиметрической, так и объемной) и объема пор. Кроме того, взаимодействие адсорбент-адсорбат было дополнительно усилено за счет функционализации ароматических колец метильными группами. Были получены МОК с Co(II), Cu(II) и Zn(II). Из них Cu-tbo-MOF-5 показал высокую структурную стабильность, его площадь поверхности составила 3971 м²/г и 2363 м²/см³ против 1850 м²/г и 1607.5 м²/см³ у исходного HKUST-1. Как и ожидалось, Cu-tbo-MOF-5 продемонстрировал высокие значения гравиметрической и объемной емкости, которые составили 372 см³(СТД)/г (0.265 г/г) и 221 см³(СТД)/см³ (при 85 бар и 298 К), соответственно. Гравиметрическая и объемная рабочие емкости достигают 294 см³(СТД)/г (0.217 г/г) и 175 см³(СТД)/см³ (при 80–5 бар и 298 К). Кроме того, Cu-tbo-MOF-5, в отличие от HKUST-1, обладает более высокой сорбционной и рабочей емкостью при повышенном давлении (80 бар), а также при понижении температуры, что делает его перспективным адсорбентом для использования в системах АПГ.

Представляют интерес и так называемые IRMOF – изоретикулярные каркасные материалы на основе вторичных структурных единиц Zn₄O(COO)₆ и дикарбоксилатных лигандов. Среди них IRMOF-6, обладающий большой площадью поверхности по Лэнгмюру (2630 м²/г), демонстрирует наибольшее поглощение метана – 177 см³(СТД)/см³ (или 240 см³(СТД)/г) при 36.5 бар и 298 К [13].

Изменению геометрии мезопор посвящена работа [82]. Был синтезирован и исследован в широком интервале давлений (5–200 бар, 298 К) ряд мезопористых каркасов на основе Zn₄O(COO)₆ и полужестких трикарбоксилатных (более длинных) линкеров в сочетании с более короткими дикарбоксилатными. В результате такого систематического проектирования геометрии пор получены мезопористые МОК (названные ST-1–ST-4) различной топологии, обладающие высокой удельной поверхностью (до 5660 м²/г), большим объемом пор (до 2.67 см³/г) и узким распределением мезопор (размером до 4 нм). Металлоорганический каркас ST-2 показал довольно высокую рабочую емкость по метану 187 см³(СТД)/см³ при 80–5 бар и 289 см³(СТД)/см³ (0.567 г/г) при 200–5 бар и 298 К. Это может быть связано с большим количеством мезопор, способствующих более пол-

ной десорбции метана при низком давлении, и с относительно низкой изостерической теплотой адсорбции.

Авторы [83] задались целью создать металлоорганические каркасы, обладающие одновременно высокими гравиметрическими и объемными показателями адсорбции метана. За основу был взят МОК Al-NU-1500 [84]. Этот МОК содержит трехъядерные кластеры с 3-оксоцентрированным алюминием с триптиценовыми линкерами имеющих форму жесткой «треноги». Его удельная площадь поверхности составила 3560 м²/г, общий объем пор – 1.46 см³/г. Следует отметить, что для характеристики МОК авторы используют понятие объемной удельной площади поверхности на основе кристаллографической плотности структуры. Ее величина для данного МОК составила 1770 м²/см³. При давлении 100 бар NU-1500-Al адсорбировал 0.34 г/г (237 см³(СТД)/см³) и ~0.39 г/г (273 см³(СТД)/см³) CH₄ при 296 и 270 К, соответственно. При этом рабочая емкость достигала 0.29 г/г (202 см³(СТД)/см³) и 0.32 г/г (224 см³(СТД)/см³) при понижении давления от 100 до 5 бар и температурах 296 и 270 К.

На основе структуры Al-NU-1500 и ряда других МОК была создана разнообразная (58 топологий) база данных 2800 МОК, включая 50 МОК, изоретикулярных NU-1500 [83]. Для них рассчитывались значения как гравиметрических, так и объемных удельных площадей поверхности с целью определения компромиссных соотношений между этими величинами. В ходе моделирования было предложено оптимизировать структуру триптиценового лиганда NU-1500, удлив его за счет добавления одного фенильного кольца. В результате были синтезированы каркасы NU-1501-Al и NU-1501-Fe, содержащие модифицированный лиганд. Оба материала имеют рекордные значения удельной поверхности 7310 и 7140 м²/г и значительный объем пор – 2.91 и 2.93 см³/г. Следует отметить что объемные площади поверхности NU-1501-Al и NU-1501-Fe достигли 2060 и 2130 м²/см³ (по данным кристаллографической плотности), что является самыми высокими значениями из всех материалов с гравиметрическими площадями выше, чем 5000 м²/г. NU-1501-Al имеет бимодальное распределение пор в диапазоне от 1.5 до 2.5 нм с максимумами при ~1.7 и 2.2 нм. Этот МОК обеспе-

чивает рекордные значения гравиметрической емкости, объемной емкости адсорбции метана, а также рабочей емкости. Так, поглощение метана при 80 бар, 296 и 270 К составило 0.48 и 0.60 г/г. Рабочая емкость при 80–5 бар составила 0.44 г/г ($174 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 296 К и 0.54 г/г ($214 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 270 К. Рабочая емкость NU-1501-Al (как гравиметрическая, так и объемная) в диапазоне давлений 100–6 бар при комнатной температуре превосходит значения DOE. Значения адсорбционной и рабочей емкости для NU-1501-Fe были сравнимы со значениями для NU-1501-Al. Таким образом, изоретикулярное расширение от NU-1500 до NU-1501 существенно увеличило гравиметрическую емкость по метану без ущерба для объемных характеристик. Эти материалы можно рассматривать как новый класс перспективных адсорбентов МОК для хранения и доставки метана.

Функционализация МОК как путь к улучшению сорбционных свойств

Еще одним эффективным подходом к изменению структуры МОК является инкапсуляция функциональных групп на поверхности пор и создание дефектов в лигандах. Такая стратегия не всегда приводит к желаемым результатам: введение функциональных групп часто приводит к уменьшению удельной поверхности и адсорбционной емкости, поскольку функциональные группы могут уменьшать поровое пространство или блокировать доступ к порам, что отрицательно влияет на адсорбционную способность полученных материалов [85].

Тем не менее, во многих случаях эта стратегия оправдывает себя. Так, сообщается о получении МОК на основе железа, обозначаемом как Fe-pbpta (где H_4pbpta – 4,4',4'',4'''-(1,4-фениленбис(пиридин-4,2,6-триил)-тетрабензойная кислота)) [86]. Этот МОК обладает очень высокой площадью поверхности – $4937 \text{ м}^2/\text{г}$ и большим объемом пор – $2.15 \text{ см}^3/\text{г}$. Fe-pbpta демонстрирует одно из самых высоких на сегодняшний день значений гравиметрического поглощения – $369 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (35 бар и 298 К) и высокую рабочую емкость – $192 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5 бар и 298 К). При 52 бар и 273 К гравиметрическая емкость адсорбции и рабочая емкость могут достигнуть значений, установленных требования-

ми DOE. Такие высокие показатели, по-видимому, объясняются подходящим размером пор (средний диаметр 18 \AA), а также присутствием атомов азота в пиридиновом кольце, действующим как основание Льюиса. Следует отметить, что Fe-pbpta обладает высокой термической и водной стабильностью, что делает его перспективным кандидатом для использования в реальных системах адсорбционного хранения газа.

L. Li с сотрудниками [87] синтезировали $\text{UiO}(\text{bpdc}) (\text{Zr}_6(\mu^3\text{-O})_4(\text{OH})_4(\text{bpdc})_{12})$, в котором би-пиридиновые (bpdc) фрагменты были включены в каркас исходного цирконийсодержащего UiO-67 как свободные основные центры Льюиса. Площадь поверхности этого МОК составила $2646 \text{ м}^2/\text{г}$, что превосходит величину $1877 \text{ м}^2/\text{г}$ для UiO-67. При этом гетероциклические лиганды не привели к уменьшению исходного порового пространства UiO-67. Высокая плотность основных сайтов на поверхности пор UiO (bpdc) способствовала повышению сорбционной емкости, в том числе по отношению к метану. При 293 К и 20 бар адсорбированное количество CH_4 составило 12.2 мас. % ($7.63 \text{ ммоль}/\text{г}$).

Новые металлоорганические каркасы UTSA-88 и NOTT-108 были получены функционализацией ранее изученного NOTT-101 [61] путем присоединения к его линкеру трифторметильных групп (UTSA-88) или атомов фтора (NOTT-108) [88, 89]. NOTT-101 представляет собой каркас на основе $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$ по типу биядерного гребного колеса с карбоксилатными лигандами. Функционализация позволила как уменьшить размер пор (до $\sim 3.5 \text{ \AA}$), так и разместить полярные группы в порах для улучшения адсорбции метана. Как и ожидалось, полностью активированный UTSA-88a имел гораздо меньшую площадь поверхности ($1771 \text{ м}^2/\text{г}$) и объем пор ($0.685 \text{ см}^3/\text{г}$), чем у NOTT-101a из-за наличия иммобилизованных групп $-\text{CF}_3$. Однако при этом UTSA-88a продемонстрировал значительно более высокую объемную ($248 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) и рабочую емкость по метану ($185 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при комнатной температуре и давлении 65 бар по сравнению с NOTT-101a. По величине гравиметрической емкости UTSA-88a ($0.206 \text{ г}/\text{г}$) сопоставим с PCN-14 ($0.197\text{--}0.204 \text{ г}/\text{г}$) и HKUST-1 ($0.216 \text{ г}/\text{г}$). NOTT-108a также обладал высокой объемной емкостью адсорбции – $247 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ и рабочей

емкостью – $186 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 65–5 бар и 298 К. Такие повышенные значения, демонстрируемые UTSA-88 и NOTT-108 по сравнению с исходным NOTT-101, можно объяснить улучшением сайтов вторичной адсорбции, поскольку центры первичной адсорбции в этих МОК и в исходном NOTT-101 остаются без изменения.

Для исследования влияния атомов азота на сорбционные свойства был синтезирован МОК под названием UTSA-110a с добавлением второго функционального пиримидинового кольца в исходный линкер каркаса UTSA-76 [90]. Предполагалось, что атомы азота будут служить дополнительными функциональными сайтами и усиливать взаимодействие с молекулами CH_4 , обеспечивая дополнительное связывание с ними. Действительно, UTSA-110a обладал большей удельной поверхностью (3241 против $2820 \text{ м}^2/\text{г}$ у UTSA-76), а также продемонстрировал высокие значения гравиметрической и объемной емкости адсорбции метана при 65 бар и 298 К – $402 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ и $241 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$, соответственно. UTSA-110a также показал более высокие значения рабочей емкости ($317 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ и $190 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$), чем у двух эталонных соединений – HKUST-1 ($207 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ и $183 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) и UTSA-76a ($267 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ и $187 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$).

Авторы [91] проводят обзор МОК, функционализированных амидными группами, выделяя их в отдельный подкласс (так называемые AFMOF). На основе ряда переходных металлов были синтезированы AFMOF двух типов – как с гибкой, так и с жесткой структурой. В гибких МОК амидные группы изначально были вставлены между карбоксиметильными группами и фенильными кольцами в органические линкеры, что увеличивает гибкость и приводит к созданию надмолекулярных координационных полимеров за счет образования водородных связей. В жестких МОК амидные группы использовались для связывания фенильных колец между собой. Один из этих МОК (NJU-Bai9) представляет собой мезопористую взаимопроникающую трехсвязную структуру. Его удельная поверхность составляет $4258 \text{ м}^2/\text{г}$, гравиметрическая емкость – 0.21 и $0.40 \text{ г}/\text{г}$ при 70 бар и 298 и 273 К, соответственно, что составляет около 80% от целевого значения DOE и превосходит показатели для PCN-14 и UTSA-20.

Сообщается о создании металлоорганического каркаса на основе Zr-ZJU-800 [92]. Новый МОК является функционализированным производным хорошо изученного каркаса UiO-66 ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{COO})_{12}$) [93]. Для создания ZJU-800 был использован фторсодержащий органический лиганд H_2FBDA ((2E,2'E)-3,3'-(2-фтор-1,4-фенилен)диакриловая кислота). Полученный ZJU-800a имел удельную площадь поверхности $1941 \text{ м}^2/\text{г}$ и общий объем пор $0.89 \text{ см}^3/\text{г}$, что гораздо выше, чем у UiO-66. Это связано с тем, что лиганд у ZJU-800a имеет удлиненный скелет, благодаря которому размер полостей увеличен до 8.2 и 12.6 \AA , что приводит к возрастанию пористости и более полному использованию порового пространства. Атомы фтора в лигандах из-за более сильного электростатического взаимодействия с молекулами CH_4 поляризуют их и способствуют улучшению адсорбционной способности ZJU-800. По сравнению с исходным каркасом, активированный ZJU-800a увеличил гравиметрическую емкость адсорбции метана, составившую $10.0 \text{ ммоль}/\text{г}$ при 65 бар и 298 К, а также рабочую емкость – $7.89 \text{ ммоль}/\text{г}$ (65–5 бар). Следует отметить, что, как и большинство циркониевых МОК, ZJU-800 обладает хорошей химической и термостабильностью и устойчивостью к влаге. Авторы отмечают, что полученные результаты должны способствовать дальнейшим исследованиям и созданию новых МОК для аккумуляции метана путем функционализации линкера, приводящей к усилению взаимодействия с молекулами CH_4 .

Был синтезирован металлоорганический каркас FJU-101 на основе $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с тетракарбоксилатными лигандами, содержащий структурный фрагмент нафталиндиимида [94]. Поглощение метана FJU-101a составило 212 (или 181) $\text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 65 (или 35) бар и 298 К, что превышает поглощение CH_4 металлоорганическим каркасом аналогичного типа без функционализации. Это может быть связано с полярными карбонильными центрами, которые способны создавать сильные электростатические взаимодействия с молекулами CH_4 .

На основании компьютерного моделирования был предложен новый вид металлоорганического каркаса на основе Zn-содержащего IRMOF-10, в котором в качестве линкера использовался борсодержащий гетерофуллерен $\text{C}_{48}\text{B}_{12}$ [95]. При этом происходит расширение решетки исходного МОК

и некоторое увеличение сорбционной емкости по CH_4 . Однако, в целом, метан недостаточно хорошо адсорбируется на фуллереновом линкере из-за слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия между ними. Поэтому была исследована возможность легирования этого МОК литием, причем наличие атомов бора за счет более высокой (по сравнению с атомами углерода) энергии связи с Li способствовало стабилизации такой структуры. Расчет показал, что полученный $\text{C}_{48}\text{B}_{12}\text{-MOF-Li}$ должен адсорбировать существенно больше метана, чем исходный $\text{C}_{48}\text{B}_{12}\text{-MOF}$: величина объемного поглощения CH_4 при 40 бар составила $232 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 298 К и $340 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 233 К, что очень близко к целевому показателю DOE – $350 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$. Гравиметрическая емкость CH_4 при 40 бар превысила значение целевого показателя DOE 0.5 г/г и составила 0.54 и 0.79 г/г при 298 и 233 К, соответственно. По-видимому, положительный заряд на атомах Li вызывает сильный эффект поляризации молекул метана, и индуцированный диполь создает сильное сродство между атомами Li и молекулами газа, тем самым приводя к его значительной адсорбции. Как показали результаты расчетов, такие каркасы термодинамически устойчивы и, по мнению авторов, могут быть реализованы на практике.

Еще один способ развития пористости – создание дефектов в структуре МОК. Было показано, что каркас UiO-66 можно функционализировать путем его обработки уксусной кислотой (AcOH) [96]. При этом образуются дефекты, приводящие к удалению фрагментов линкера. Путем изменения концентрации модулятора – уксусной кислоты и времени синтеза линкерные вакансии можно систематически настраивать, что приводит к значительному увеличению пористости. Были получены образцы с объемом пор от 0.44 до $1.0 \text{ см}^3/\text{г}$ и площадью поверхности от 1000 до $1600 \text{ м}^2/\text{г}$.

На основании этой информации авторы [97] предложили оригинальную стратегию сборки HKUST-1 с добавлением уксусной кислоты в процессе синтеза. Это приводит к созданию мезопористых дефектов в микропористой металлоорганической структуре каркаса HKUST-1. В зависимости от концентрации уксусной кислоты, была получена серия каркасов с дефектами двух типов – образованных удалением BTC линкеров или удалением металлических кластеров. По сравнению

с исходным HKUST-1, некоторые из полученных МОК значительно увеличили площадь поверхности (с 1787 до $2396 \text{ м}^2/\text{г}$) и объем пор (от 0.77 до $1.20 \text{ см}^3/\text{г}$). Они показали более высокое поглощение метана – 14.3 ммоль/г при 298 К и 65 бар и рабочую емкость – 10.5 ммоль/г (65–5 бар), что на 13 и 16% выше соответствующих показателей для исходного HKUST-1. На основе моделирования нескольких гипотетических структур авторы предлагают возможные сценарии образования дефектов в материалах HKUST-1, фрагментированных AcOH , и считают, что такая стратегия совместной сборки AcOH -фрагментированного линкера в перспективе может быть совместима с большим количеством МОК с карбоксилатными лигандами.

Еще один перспективный метод – контролируемое создание дефектов в процессе постсинтетической обработки МОК. Zh. Wang с сотрудниками [98] сообщают о выращивании ориентированных, однородных и практически бездефектных (менее 1%) тонких пленок толщиной примерно 80 нм из металлоорганического каркаса UHM-3 на твердой Ag подложке с использованием метода жидкофазной эпитаксии при комнатной температуре. UHM-3 был создан на основе узлов Cu(II) типа гребного колеса и линкера тетракарбоновой кислоты – 5,5'-(диметилсиландиил) диизофталата. МОК имеет плотноупакованные открытые Cu(II) -сайты, на которых может адсорбироваться метан и другие газы. С помощью постсинтетической термической обработки были созданы дефекты Cu(I) , причем их концентрацию можно было регулировать, изменяя условия термообработки.

Металлоорганические каркасы с гибкими линкерами

Большой интерес представляют работы по синтезу и исследованию металлоорганических каркасных материалов с участием гибких (адаптивных) линкеров, которые изменяют свою структуру в процессе адсорбции-десорбции [99–101].

Обычно полное заполнение пор в жестких МОК происходит при относительно низком давлении (например, до 10 бар), и повышение давления мало влияет на адсорбционную емкость после достижения насыщения [102]. Однако некоторые нанопористые кристаллические материалы обладают

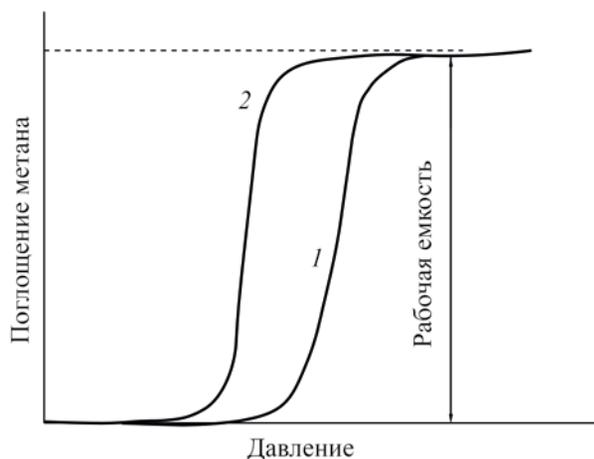


Рис. 1. Форма изотермы адсорбции-десорбции метана на гибком МОК: 1 – ветвь адсорбции; 2 – ветвь десорбции.

возможностью динамического изменения структуры, например, за счет вращения отдельных фрагментов. Эти группы могут претерпевать изменение конформации в ответ на адсорбцию гостевых молекул, что качественно влияет на адсорбционные свойства. Фактически, происходит регулировка размера (и объема) пор в процессе сорбции метана при изменении давления.

Следует отметить, что изотермы адсорбции для гибких МОК (рис. 1) отличаются по форме от классических изотерм I типа, характерных для микропористых тел [103].

Переходы из одного в другое состояние могут проявляться наличием одной или нескольких ступеней на изотерме. Можно выделить – МОК, у которых фазовый переход происходит плавно, МОК с резким переходом и др. [104].

Авторы [105] разработали статистическую механическую модель адсорбции газа в пористом кристалле, клетки которого имеют общий лиганд и могут принимать две различные конфигурации за счет его вращения. Гостевые молекулы стимулируют лиганды к изменению конфигурации. Предполагается, что каждый адсорбционный сайт связан с одной ячейкой МОК. Взаимодействие между сайтом адсорбции и молекулой адсорбата может быть обусловлено как ван-дер-ваальсовыми, так и электростатическими силами. Модель описывает S-образную форму изотермы адсорбции и тепловые эффекты, которые могут сглаживать колебания

температуры во время адсорбции и десорбции газа.

В работе [106] влияние механической деформации МОК на адсорбцию гостевых молекул было исследовано с помощью комбинации методов молекулярной динамики и большого канонического моделирования Монте-Карло. Было показано, что в напряженном каркасе IRMOF-1 происходит деформация сдвига-сжатия органических линкеров, приводящая к увеличению свободного объема вблизи адсорбционных центров в IRMOF-1. Это, в свою очередь, приводит к возможности размещения дополнительного числа молекул метана в порах и к росту гравиметрической емкости по CH_4 . Кроме того, резкое сжатие каркаса в направлении сдвига способствует уменьшению его объема, что приводит к увеличению объемного поглощения метана. Таким образом, создание металлоорганических каркасных материалов, в которых реализуется подобный механизм поглощения метана, имеет перспективы для их практического применения.

Гибкий адсорбент должен быть спроектирован так, чтобы расширяться для хранения большого количества метана (более $200 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 35–65 бар и сжиматься для вытеснения почти всего адсорбированного CH_4 при давлении около 5.8 бар, что позволит увеличить рабочую емкость адсорбента. В настоящее время таким критериям удовлетворяют всего несколько МОК.

Один из таких каркасных материалов, демонстрирующих высокое объемное поглощение метана и высокую рабочую емкость, – UTSA-76 ($[\text{Cu}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{DMFA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), содержащий одно пиримидиновое кольцо на линкере. Его объемная емкость составляет $260 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 298 К и 65 бар, рабочая емкость – $200 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5 бар) [100]. Авторы объясняют достижение таких высоких величин динамическим поведением центральных пиримидиновых групп в активированном UTSA-76а, которые могут регулировать свою ориентацию для оптимизации упаковки метана при высоком давлении. Такие выводы были сделаны на основании вычислительных исследований и подтверждены экспериментами по рассеянию нейтронов.

Был синтезирован гибкий МОК $\text{Co}(\text{bdp})$ (где bdp^{2-} – 1,4-бензолдипиразолат), который подвергался обратимому структурному переходу при изменении давления CH_4 , что проявлялось в виде ступенчатой изотермы адсорбции CH_4 [99]. Коли-

чество газа, адсорбирующегося при низких давлениях, мало, но резко возрастает непосредственно перед достижением желаемого давления хранения. Следовательно, рабочую емкость по метану можно существенно увеличить по сравнению с классическими жесткими адсорбентами. Расширение каркаса при фазовом переходе эндотермично и уменьшает количество тепла, выделяемого во время адсорбции, а при десорбции происходит обратный процесс, что позволяет компенсировать общий тепловой эффект. Это также способствует существенному повышению рабочей емкости адсорбента, которая составила $155 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (35–5.8 бар, 298 К) и $197 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5.8 бар, 298 К). При замещении Co(II) на Fe(II) полученный Fe(bdp) показал сопоставимое общее поглощение метана, но ступени на изотермах адсорбции и десорбции появлялись при значительно более высоких давлениях – 24 бар и 10 бар, соответственно, что, по-видимому, связано с увеличением энергии структурного перехода в Fe(bdp). Условия, необходимые для структурного перехода, можно было также регулировать путем приложения небольшого давления к МОК.

Эта же группа авторов [101] продемонстрировала еще один способ регулирования давления CH_4 -индуцированного расширения каркаса – путем функционализации лиганда. Такой подход позволяет управлять структурным переходом МОК для улучшения характеристик сорбции метана. Было получено новое семейство изоретикулярных материалов на основе гибкого металлорганического каркаса Co(bdp) путем функционализации фтором F, дейтерием D и метильными группами Me лигандов (Co(F-bdp), Co(p-F₂-bdp), Co(o-F₂-bdp), Co(D₄-bdp) и Co(p-Me₂-bdp)). Эти каркасы также обладают структурной гибкостью и при увеличении давления CH_4 переходят от низкопористой сжатой фазы к высокопористой расширенной фазе. Оказалось, что фторирование ароматического кольца нарушает π - π -взаимодействия между арильными кольцами (та называемые edge-to-face interaction), которые работают для стабилизации сжатой фазы при низких давлениях газа, в то время как дейтерирование сохраняет эти взаимодействия, а метилирование усиливает их. Таким образом, изотермы адсорбции метана при высоком давлении показывают, что давление расширения каркаса, вы-

званного CH_4 , можно регулировать функционализацией лиганда, поскольку материалы без такого рода взаимодействий в сжатой фазе расширяются при более низких давлениях CH_4 , в то время как каркасы с усиленным взаимодействием расширяются при более высоком давлении.

Q-Y. Yang. и M. Zaworotko с сотрудниками [104] предложили гибкий координационный каркас NiL_2 (где L – 4-(4-пиридил)-бифенил-4-карбоновая кислота) с алмазоподобной (dia) топологией. Из-за своей достаточной длины лиганд обладает очень высокой гибкостью и подвержен деформации (искажению), индуцированной давлением и растворителем. При определенных давлениях CH_4 предложенный каркас может переключаться между непористыми – закрытыми и несколькими пористыми – открытыми состояниями (происходит так называемое «открытие и закрытие ворот»). На изотермах адсорбции метана для закрытой и открытой фазы наблюдается одна ступень при высоком давлении. При обмене с молекулами растворителя (CH_2Cl_2) или нагревании при 85°C в течение 24 ч каркас претерпевает превращения монокристалл – монокристалл (SCSC) с образованием менее открытых фаз. Общее поглощение CH_4 одного из фазовых вариантов исследованных каркасов (X-dia-1-Ni) при 298 К составляет $176 \text{ см}^3/\text{г}$ ($150 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 35 бар и $222 \text{ см}^3/\text{г}$ ($189 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$) при 65 бар, а рабочая емкость – $147 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (35–5 бар). Однако при повторном цикле адсорбции-десорбции на изотермах наблюдался гистерезис, и рабочая емкость снижалась до $110 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (35–5 бар) и $149 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5 бар). Авторы считают, что NiL_2 может служить прототипом большого семейства родственных пористых материалов, однако для достижения стабильности в его циклической работе требуются дополнительные исследования.

В работе [107] исследован эффект замены линкера для точной настройки давления «открытия и закрытия ворот». С этой целью были синтезированы три варианта МОК X-*pcu*-5-Zn на основе цинка. Полученные каркасы различались лигандами: X-*pcu*-6-Zn (где 6 – 1,2-бис(4-пиридил)этан (bpe)), X-*pcu*-7-Zn (где 7 – 1,2-бис(4-пиридил)ацетилен (bpa)), и X-*pcu*-8-Zn (где 8 – 4,4'-азопиридин (apy)). В зависимости от природы лиганда, каждый каркас претерпевал структурный фазовый переход при

разных давлениях. Изотермы адсорбции для N_2 , CO_2 , C_2H_2 и C_2H_4 однозначно свидетельствовали, что наиболее гибким является дипиридил-содержащий линкер 6, обеспечивающий более низкое давление «открытия и закрытия ворот». Этот простой принцип конструкции позволяет рационально управлять переключением в адсорбирующих материалах.

Авторы [108] сообщают о синтезе нового устойчивого на воздухе, пористого металлоорганического каркаса на основе бензолдикарбоксилата урана $U(BDC)_2$. На основании исследования поглощения дейтерированного метана *in situ* методом рассеяния нейтронов было показано, что размеры связывающих полостей («карманов») регулируются за счет избирательных сокращений каркаса. Это приводит к усилению взаимодействия гость–хозяин. Результаты показывают, что комбинация связывающих полостей и структурной гибкости в металлоорганических каркасах является перспективной стратегией для разработки новых адсорбентов с повышенным сродством к субстрату.

Нетипичным примером проявления деформации металлоорганического каркаса является образец с очень высокой пористостью DUT-49 [109]. Он представляет собой кубооктаэдрические полиэдры, образованные гребными колесами $Cu(II)$ и связанными бифенилен-9Н-карбазол-3,6-дикарбоксилатными звеньями. Этот образец проявляет отрицательное поглощение газа, то есть, во время повышения давления в определенном диапазоне температуры и давления самопроизвольно десорбирует метан. Такое поведение наблюдается в виде необычных адсорбционных переходов на изотермах МОК (восходящие профили гистерезисного хранения газа). Во время адсорбции в иерархической пористой структуре происходит внутренняя перестановка молекул метана в DUT-49 из пор жесткого МОК в сжатые октаэдрические пустоты. Создается сильно перегруженное долгоживущее метастабильное состояние, в результате чего происходит самопроизвольная десорбция и структурная релаксация, когда энергетический барьер преодолен. Адсорбция компенсирует потерю энергии структурного перехода. В результате из-за деформации каркаса, вызванного адсорбцией, происходит резкое уменьшение пористости

и последующий выпуск ранее адсорбированного газа. При повышенном давлении поры этого МОК сужаются, обеспечивая аккумуляцию метана.

Несмотря на ряд преимуществ, для гибких МОК может потребоваться сложная конструкция резервуара, чтобы приспособиться к их резкому расширению/сжатию. Кроме того, для них, так же как и для жестких каркасов, характерно большое несоответствие между объемной и кристаллографической плотностью [62]. Тем не менее, синтез и функционализация гибких МОК является многообещающей стратегией по созданию эффективных адсорбентов хранения метана.

Проблема стабильности МОК и подходы к ее решению

Важная проблема с точки зрения практического использования МОК – повышение их механической, химической и термической стабильности. Стабильность МОК может регулироваться множеством факторов, в том числе степенью окисления, восстановительным потенциалом и ионным радиусом металлов, их координационной геометрией, гидрофобностью поверхности пор, pK_a лигандов и т. д. [110].

В обзоре [4] представлены исследования механической и химической устойчивости МОК, в том числе в водной среде, позволяющие прогнозировать стабильность определенного МОК на основе энергии связей металл-лиганд и порового окружения. Сделан вывод, что стабильность конкретного МОК будет зависеть не только от структуры каркаса, но и также от размера частиц, дефектов кристаллов, условий эксплуатации и продолжительности, в течение которой МОК будет находиться в этих условиях. Многие ранее синтезированные МОК на основе двухвалентных металлов, такие как MOF-5 и HKUST-1, показывали исключительную пористость и перспективность. Однако их практическое применение в хранении газа в конечном итоге ограничено их стабильностью. Повышение стабильности МОК может значительно расширить сферу их применения.

Авторы [111] предложили метод синтеза, который приводит к образованию высококристаллических и чрезвычайно прочных металлоорганических каркасов с сохраненным металлическим кластер-

ным ядром. В работе сообщается о получении 34-х монокристаллических каркасов Fe–MOF с тридцатью различными лигандами типа $[\text{Fe}_2\text{M}(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ (где M – Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II)). Из них образец PCN-250 (на основе Fe_2Co) продемонстрировал самое высокое объемное поглощение CH_4 – $200 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 35 бар и 298 К. Высокую адсорбцию CH_4 можно объяснить подходящим размером пор в PCN-250 и хорошо распределенными, сильно заряженными открытыми металлическими центрами. Каждая кубическая ячейка в PCN-250 обращена к лиганду, и каналы между каждым кубом окружены открытыми сайтами металлов с высокой валентностью. Таким образом, все пустоты снабжены центрами адсорбции, которые могут сильно взаимодействовать с молекулами CH_4 . Наряду с высоким поглощением метана, эти соединения продемонстрировали хорошую химическую стабильность: не подвергались изменениям в течение 6 месяцев при нахождении в водных средах в широком диапазоне pH.

Однако в работах [112, 113] показано, что МОК на основе Fe(BDC) деградировал при длительном (6 месяцев) хранении на воздухе. Его удельная поверхность уменьшилась с 2240 до $570 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем микропор снизился почти в 4 раза – от 0.83 до $0.21 \text{ см}^3/\text{г}$, причем изменился характер распределения пор по размерам.

Сообщается о получении МОК на основе $\text{Zn}(\text{BTC})_4$ с новой сферической объемной структурой в виде полой корзины, размер которой составляет около 5 мкм [114]. Несмотря на относительно невысокую величину удельной поверхности ($1022 \text{ м}^2/\text{г}$), образец имеет значительный объем микропор – $0.41 \text{ см}^3/\text{г}$, средний размер микропор 0.38 нм. По мнению авторов, этот МОК перспективен в качестве адсорбента метана. Термогравиметрический анализ показал, что материал может оставаться стабильным до 400°C .

Проблема стабильности может решаться путем получения МОК на основе металлов с высокой степенью окисления (таких как Cr(III), Al(III) и Zr(IV)), поскольку эти металлы образуют прочные координационные связи с карбоксилатными лигандами [38, 115, 116]. Металлы в высокой степени окисления способны образовывать многосвязные полиметаллические кластеры или металлсодержа-

щие цепочки, что приводит к получению МОК с большой удельной поверхностью и высокой пористостью.

Высокой стабильностью обладает ряд цеолитоподобных тетраэдрически связанных металлоорганических каркасных материалов, так называемых ZMOF. Они имеют большую удельную поверхность, увеличенные полости без взаимного проникновения (обеспечивая открытый доступ гостевых молекул к системам пористых каналов). Эти свойства ZMOF и, в частности, цеолитоподобных имидазольных каркасов (ZIF) привлекают внимание исследователей (например, [56]). Так, в ряде работ сообщалось о металлоорганическом каркасном материале MIL-101(Cr) на основе терефталата Cr(III) [117–119] как перспективном адсорбенте различных газов, в том числе метана. В процессе его синтеза для образования хороших кристаллов обычно использовалась плавиковая кислота. Авторы [120] предложили более простой и экологически чистый способ получения MIL-101(Cr) без использования HF. В результате был получен отличающийся хорошей стабильностью высокопористый кристаллический каркас с площадью поверхности $3302 \text{ м}^2/\text{г}$ и общим объемом пор $1.54 \text{ см}^3/\text{г}$. Объемная емкость адсорбции MIL-101(Cr) достигает $215 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65 бар и 298 К), а рабочая емкость – $180 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5 бар и 298 К). При этом МОК обладает хорошей химической и термостабильностью (до 350°C). Авторы показывают, что MIL-101(Cr) может эффективно работать при низкой температуре, и на его примере предлагают технологическое решение проблемы хранения природного газа – объединение процесса испарения сжиженного природного газа и заполнения резервуара с адсорбентом. Заполнение резервуара холодным газом может производиться при более низком давлении. В этом случае для закачки необходимого количества газа в резервуар не нужен многоступенчатый газовый компрессор, что может привести к экономии энергии и уменьшить экономические затраты.

Металлоорганическим соединениям на основе циркония посвящен обзор [53]. Вследствие высокой степени окисления Zr(IV) имеет сильное сродство к атомам кислорода карбоксилатных лигандов, что приводит к образованию сильной координационной связи между ними. В результате

большинство Zr-MOF устойчивы в органических растворителях, в воде и даже в кислых водных средах. Кроме того, цирконий широко распространен в природе и встречается во всех биологических системах, обладая низкой токсичностью. Эти факторы, а также большая величина удельной площади поверхности и ее доступность для гостевых молекул, однородные и регулируемые размеры пор и ряд других свойств способствуют дальнейшему развитию и применению Zr-MOF.

Помимо упомянутых выше цирконийсодержащих UiO-66, UiO-67 и их производных, обладающих высокой сорбционной способностью, следует отметить NU-1100 на основе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и бензойной кислоты [121]. Его удельная поверхность составляет $4020 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $1.53 \text{ см}^3/\text{г}$. После замачивания этого МОК в течение 24 ч в воде явные изменения кристалличности и пористости не наблюдались, что указывает на его хорошую водостойкость. Гравиметрическая и объемная емкости по метану при 65 бар и 298 К для NU-1100 составили, соответственно, около 0.27 г/г и $180 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$, что делает этот Zr-MOF одним из многообещающих материалов для хранения метана.

Высокую стабильность также проявляют металлоорганические каркасы на основе алюминия. Следует отметить, что алюминий – второй по распространенности металл в природе – имеет относительно низкую стоимость. Алюминийсодержащие МОК и продукты их деградации менее токсичны и экологически менее опасны, чем МОК на основе некоторых других металлов, например хрома.

Синтезирован металлоорганический каркас Al-BTC с удельной площадью поверхности $1422 \text{ м}^2/\text{г}$, на котором была исследована адсорбция метана при давлениях до 40 МПа и температурах 303–333 К [122]. В наиболее востребованной области давлений 3.5–10.0 МПа количество аккумулированного метана достигает $120\text{--}130 \text{ см}^3(273.15 \text{ К}, 1 \text{ атм}, \text{ далее } -\text{НТД})/\text{см}^3$. Показано, что для адсорбционного аккумулирования метана на Al-BTC наиболее эффективен интервал давлений 3.5–6 МПа, причем при понижении температуры эффективность сорбции растет.

Авторы [123] сообщают о получении высокостабильного каркасного материала BUT-22 – $Al_3(\mu^3\text{-O})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPTTA})_{3/2}$ (где H_4PPTTA – 4,4',4'',4'''-(1,4-фениленбис(пиридин-4,2,6-триил))-

тетрабензойная кислота). Этот МОК имеет высокую удельную поверхность ($4380 \text{ м}^2/\text{г}$) и большой объем пор ($2.01 \text{ см}^3/\text{г}$) и демонстрирует значения адсорбции метана, превосходящие показатели многих перспективных МОК. Так, при 296 К, 65 и 80 бар значения гравиметрической емкости составили, соответственно, 478 и $530 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (0.340 и 0.379 г/г), а при 270 К и 100 бар – $700 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{г}$ (0.5 г/г), что соответствует целевым показателям DOE. Объемная емкость при 296 К и 80 бар составила $202 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$. Немаловажно, что BUT-22 обладает высокой рабочей емкостью – 0.295 ($65\text{--}5$ бар, 296 К) и 0.334 г/г , или $178 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ ($80\text{--}5$ бар, 296 К). Рабочая емкость BUT-22 возрастает при уменьшении температуры – до $207 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 270 К и 80 – 5 бар.

Формование металлоорганических каркасных материалов

Со стабильностью МОК тесно связана и проблема формования каркасных материалов. Синтезированные образцы МОК обычно получают в виде мелкокристаллического порошка. Их практическое использование создает ряд неудобств, поскольку порошкообразные материалы могут легко просыпаться, имеют плохие показатели массо- и теплопередачи, низкую механическую стабильность, а также небольшой насыпной вес, что не позволяет добиться высоких значений объемной емкости по отношению к запасаемым газам. Разработка технологичных методов изготовления формованных материалов на основе порошкообразных МОК с улучшенными характеристиками без ущерба для их адсорбционных свойств имеет большое значение с точки зрения получения эффективных адсорбентов метана с высокими объемными показателями. Эта задача также очень важна для получения металлоорганических каркасов в промышленном масштабе. При рассмотрении способов увеличения объемной емкости нужно учитывать, что должен существовать баланс между объемом пор (которые в металлоорганических каркасах, в основном, представлены микропорами или мелкими мезопорами) и плотностью материала. Объем микропор достигает значения насыщения ($0.5 \text{ см}^3/\text{г}$), когда кажущаяся (насыпная) плотность становится слишком высокой (принимает значение 1.2 г/см^3). Это объясняется тем, что структуры МОК пусты и состо-

ят только из каркаса, который имеет тенденцию разрушаться, когда внешнее давление становится слишком высоким [49].

В работе [124] представлен подробный обзор классических и современных исследований по формированию металлоорганических каркасных материалов. Рассмотрены методы формирования, включающие гранулирование, экструзию, распыление, сушку, прессование, золь–гель метод и послойное осаждение. МОК имеют свою специфику, связанную с относительно низкой (по сравнению, например, с углеродными материалами и цеолитами) термической, механической и химической стабильностью. Поэтому в последние несколько лет, помимо традиционных методов механического формирования, появились некоторые новые методы формирования МОК, в том числе шаблонное формирование, самоформование, формирование путем выращивания *in situ* на подложках и формирование с помощью вспомогательных материалов. С использованием этих методов порошкообразные образцы МОК могут превращаться в твердые материалы с определенными геометрическими формами или размерами, что позволяет добиться плотной упаковки в резервуарах и топливных баках.

Методам формирования МОК посвящен ряд обзорных работ, например, подробный обзор некоторых фасонных изделий из материалов МОК, таких как гранулы, хлопья, пленки, пены, гели, листы бумаги, полые конструкции (например, [125]). Авторы [126] провели обзор работ по формированию МОК механическими методами – гранулированием, экструзией, распылительной сушкой, прессованием. В работе [127] обсуждаются методы, используемые для масштабирования синтеза МОК для потенциальных промышленных применений, а также для придания порошковым МОК удобной с точки зрения технологии формы, такой как таблетки, гранулы и др.

В обзоре [7] отмечаются два основных подхода к формированию МОК. Один из них предполагает использование субстрата (подложки) для высаживания (или выращивания) на ней осадка, пленок, волокон МОК. Другой подход – обработка МОК путем экструзии, гранулирования, шаблонирования, одноосного прессования, а также импульсным воздействием тока или вспениванием.

Традиционным методом получения формованных структур является прессование – как с использованием связующих, так и без них. Так, сообщалось о высоком гравиметрическом поглощении метана гранулами на основе МОК, приготовленными со связующим из оксида алюминия [128] и в присутствии желирующих агентов [129].

Влияние давления на свойства сжатого материала на основе МОК неоднозначное. С одной стороны, сжатие положительно влияет на объемную емкость МОК, увеличивая его плотность. Прессование увеличивает твердость поверхности и механическую прочность. С другой стороны, сжатие оказывает отрицательное влияние на структуру и свойства МОК. Как правило, адсорбционная способность порошкового образца МОК отличается от прессованной формы МОК. Поэтому необходимо правильно подобрать величину давления, чтобы избыточное сжатие не привело к разрушению пористой структуры и самого образца. Так, образцы Ni–MOF-74, спрессованные без связующего, при 0.1 ГПа были стабильны. Их гравиметрическая емкость по CH_4 была близка по значению к емкости порошкового образца, хотя и относительно невысока (129 $\text{см}^3/\text{г}$ при 34 бар и 303 К). Давление прессования 1 ГПа привело к разрушению образца [130].

Авторы [131] сообщают о получении цилиндрических моноблоков при прессовании образца Zr–BDC со связующим (поливиниловый спирт) и без него при давлениях от 30 до 240 МПа. Было изучено влияние давления формирования на насыпную плотность полученных образцов и на их структурно-энергетические характеристики. Как и следовало ожидать, повышение давления формирования приводит к увеличению плотности (от 0.7 у исходного образца до 1.6 и 1.1 $\text{г}/\text{м}^3$ для образцов со связующим и без него, соответственно). Вместе с этим снижается удельная поверхность (с 1030 до 700 $\text{м}^2/\text{г}$) и пористость. При использовании связующего пористая структура исходного МОК подвергается меньшей деградации, чем в его отсутствие, и при 30 МПа образовывались механически стабильные таблетки нанопористого Zr–BDC–ПВС. Однако значение рабочей емкости уплотненного образца было ниже, чем у исходного образца и при 303 К и 100 бар составило 128 $\text{см}^3(\text{НТД})/\text{см}^3$ против 182 $\text{см}^3(\text{НТД})/\text{см}^3$, что можно объяснить частичной деградацией пористой структуры при прессовании.

В работе [132] было проведено сравнение влияния ряда связующих (ПВС, хитозан в уксусной кислоте, оксигеллюлоза и латекс) с добавлением углеродсодержащего компонента (графитизированной сажи) и без него, а также условий формования на структурные характеристики и адсорбционные свойства Cu–BTC. Оптимальным было использование 5% раствора ПВС (1:1) в качестве связующего и давления формования 160 МПа. Добавление сажи оказалось нецелесообразным, так как привело к снижению величины $S_{БЭТ}$ и микропористости, а также плотности упаковки.

Сообщается [133] об экструзионном приготовлении гранул МОК на основе магнитных наночастиц ($MgFe_2O_4$), водостойкого Al-фумарата и поливинилового спирта. При 1 бар и 300 К сформированный Al-фумарат проявлял высокую адсорбционную способность по метану ($18.2 \text{ см}^3/\text{г}$). Эксперименты с динамическим выпуском показали, что гранулы после более 10 циклов регенерации не теряли адсорбционной способности по метану. Однако, по мнению авторов, для образования фасонных гранул необходимы частицы определенного размера и плотности, так как более мелкие частицы могут вызвать чрезмерное падение давления CH_4 или сопротивление газовому потоку, что нежелательно для практического применения.

Авторы [134] предлагают достаточно простой способ экструзии с использованием метилцеллюлозы в качестве связующего, при котором гибкие металлоорганические каркасы, такие как MIL-53 и функционализированный MIL-53- NH_2 , могут полностью сохранять свойства «дыхания», то есть обратимого увеличения пор. Детальное исследование механической стабильности экструдатов MIL-53 с различным количеством связующего показало, что его низкая концентрация способствует увеличению стабильности, максимум стабильности достигается при 5 мас. % связующего. Величина адсорбции метана при высоком давлении на экструдатах MIL-53 и MIL-53- NH_2 сравнима с поглощением чистого порошка. Такой подход к формованию открывает путь к использованию гибких структур МОК в технических приложениях.

Ранее в работе [63] для увеличения объемного поглощения метана была предпринята попытка уплотнения HKUST-1 в форме пластины. Однако из-за невысокой прочности HKUST-1 это привело к

частичному разрушению каркаса и значительному уменьшению как объемной, так и гравиметрической емкости МОК. Авторы отмечают, что одна из важных задач – найти способы эффективной упаковки металлоорганических каркасов без серьезных повреждений их структуры или синтезировать МОК, способные выдерживать значительное механическое давление.

К разрушению пористой структуры МОК может привести превышение порогового давления в процессе формования. Кроме того, относительно низкая термическая стабильность многих МОК часто препятствует высокотемпературному отжигу после формования. J. Dhainaut с сотрудниками провели исследование четырех различных металлоорганических каркасов (UiO-66, UiO-66- NH_2 , UiO-67 и HKUST-1), используя для их формования мягкое гранулирование сжатием [135]. Была показана линейная зависимость между уплотнением и пределом прочности на разрыв для всех четырех изученных МОК. По сравнению с исходными порошками устойчивость к влаге воздуха МОК в виде плотных таблеток значительно не увеличилась – по-видимому, из-за образования плотной корки из МОК во время таблетирования, которая несколько замедляла диффузию влаги внутри таблеток, но не предотвращала деградацию. При этом наличие небольшого количества растворителей, остающееся в порах после синтеза, приводило к улучшению прочностных свойств МОК.

Тем не менее, авторы [136] сообщают об успешном приготовлении таблетированного HKUST-1 из коммерческого порошка Basolite C300 путем прессования. При давлении прессования 400 бар образовывались механически прочные таблетки. Было показано, что основным источником структурной нестабильности HKUST-1 во время уплотнения являются молекулы воды, адсорбированные порошкообразным образцом перед таблетированием. С учетом этого была разработана методика уплотнения. Таблетки HKUST-1, полученные этой методикой, сохраняли кристаллическую структуру и пористость исходных порошков, причем их удельная поверхность была на 15% выше, чем у исходного порошкового каркаса (1935 и 1620 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно).

Сообщается о получении цеолитных монолитов для сепарации газов на 3-D принтере [137]. В

работе [138] напечатанные на 3-D принтере монолиты MOF-74 (содержащий Ni) и UTSA-16 (содержащий Co) были использованы для адсорбции CO₂ с поглощением 1.35 и 1.31 ммоль/г, соответственно, что составляет 79 и 87% от соответствующих значений для их порошковых аналогов МОК при таких же условиях. Кроме того, напечатанные на 3D-принтере монолитные каркасные материалы были стабильны и демонстрировали хорошую кинетику адсорбции.

Монолиты UTSA-16 были напечатаны на 3D-принтере на основе новой рецептуры неводных чернил с использованием гидроксипропилцеллюлозы и бемита [139]. Полученные структуры не подвергались отжигу. Наличие связующей матрицы не только обеспечивало физические свойства, пригодные для печати, но также способствовало созданию однородной дисперсии UTSA-16 в монолитных структурах. Адсорбция метана при давлении 100 кПа (0.1 бар) и 293 К составила 0.3 ммоль/г.

Работа [140] посвящена разработке способа приготовления гранулированных образцов МОК с контролируемой морфологией с помощью роботизированного литья. Авторы исследуют влияние условий приготовления чернил для 3D-принтера (6 красок, составленных с четырьмя различными структурами МОК, включая HKUST-1, CPL-1, ZIF-8 и UiO-66-NH₂) на их свойства, в том числе на вязкость и сорбционную емкость. Реальное значение гравиметрического поглощения метана твердым образцом на основе HKUST-1, напечатанным на 3D-принтере (0.081 г/г при 35 бар и 298 К), соответствует теоретическому (0.101 г/г), рассчитанному на основании корреляции с удельной поверхностью образца. Принимая во внимание наличие 19.5 мас. % пластификаторов в составе образца, общее гравиметрическое поглощение метана достигает 0.101 г на 1 г HKUST-1. Для твердотельного образца ZIF-8 реальная гравиметрическая емкость при 30 бар и 298 К составляет 0.059 против 0.068 г/г для коммерческого порошкообразного ZIF-8. Для «напечатанного» UiO-66-NH₂ эта величина (0.030 г/г) гораздо меньше, чем для порошкообразного (0.076 г/г 20 бар и 298 К) – возможно, из-за более низкой удельной поверхности по БЭТ (871 против 1123 м²/г). Поглощение метана образцом CPL-1 было незначительным.

Таким образом, полученные на 3-D принтере цилиндрические твердотельные МОК имеют высокую степень пустот из-за используемой стадии быстрой сушки, макроотверстия для отвода тепла и постоянной подачи метана, обладают довольно высокой прочностью при сжатии. Они могут легко устанавливаться друг на друга, обеспечивая компактность системы хранения, и способны адсорбировать большое количество метана.

Перспективным способом формования является приготовление монолитных металлоорганических каркасных материалов посредством золь-гель синтеза. Металлоорганическим гелям и монолитам посвящены обзоры [141, 142]. Авторы подробно рассматривают процессы кристаллизации и гелеобразования МОК. Гель МОК, являющийся предшественником монолитов МОК, представляет из себя коллоидную сеть дискретных кристаллических наночастиц, которые объединяются через слабые нековалентные взаимодействия в жидкой фазе. Его можно рассматривать как частный случай гелей на основе координационных полимеров, то есть, как тип металлоорганического геля, который состоит исключительно из дискретных наночастиц кристаллического МОК. Кристаллизация МОК включает два процесса – зародышеобразование и рост кристаллов. Образование гелей МОК происходит в том случае, если агрегация наночастиц превосходит рост кристаллов. Таким образом, главным принципом образования гелей МОК является управление конкуренцией между ростом кристаллов и агрегацией наночастиц.

В работе [143] исследованы условия получения монолитов из геля на основе одного из самых стабильных МОК, Zr–UiO-66. Оказалось, что относительно незначительные различия в синтезе (растворитель – этанол или диметилформамид, температура) привели к изменениям в физических свойствах образцов монолита Zr–UiO-66, таких как плотность, флуоресценция и адсорбционные свойства. Все полученные монолиты имели как микропоры, так и мезопоры. Из четырех исследованных образцов отличную объемную емкость показал монолит *monoUiO-66_D* (условия получения: ДМФА, 30°C, центрифугирование для уплотнения первичных частиц перед сушкой). Поглощение CH₄ составило 211 и 296 см³(СТД)/см³ при 65 и 100 бар, 298 К, соответственно.

Т. Tian с соавторами [144] сообщают о получении монолитного образца HKUST-1 высокой плотности, синтезированного с использованием золь–гель процесса – без связующих и прессования. Сначала материнский раствор, содержащий первичные частицы HKUST-1, центрифугировали с получением уплотненного твердого вещества, который можно считать гелем. Окончательная морфология HKUST-1 (порошок или плотный монолит) была определена процессом сушки, в котором зарождаются первичные частицы МОК и растет кристалл. Порошковый HKUST-1 был получен, если плотный гель сушили при высокой температуре. После медленного высыхания при комнатной температуре получался плотный (1.1 г/см^3) стекловидный монолит *моно*HKUST-1, обладающий улучшенными механическими свойствами. Внутри этого монолитного образца не существует границы или раздела фаз между первичными частицами, в результате получается непрерывная фаза без мезопор. Образец имел значительную объемную емкость по метану – $259 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 65 бар и 298 К. Рабочая емкость достигала $172 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (65–5.8 бар и 298 К), что является выдающимся результатом для формованных МОК. Следует отметить, что уплотнение существенно не ухудшает кинетику адсорбции. Однако высокая микропористость и сильное физическое взаимодействие с метаном при низком давлении HKUST-1 приводят к снижению рабочей емкости хранения CH_4 . Кроме того, HKUST-1 теряет кристалличность и адсорбционную емкость во влажных условиях окружающей среды.

В более ранней работе этих авторов были сформулированы три ключевых фактора, влияющих на качество синтезируемых монолитов [145]. Во-первых, первичные частицы монолита должны быть небольшими. Во-вторых, процессы зародышеобразования и роста кристаллов между первичными частицами МОК во время процесса сушки должны быть быстрыми при выбранных условиях (в противном случае может образоваться некристаллический гель). Третий фактор – мягкие условия процесса сушки (обычно без вакуума, при температуре ниже 40°C), при которых можно избежать механического напряжения мениска растворителя внутри пор на границе раздела пар–жидкость и получить плотную монолитную структуру вместо порошковой МОК.

Следует отметить, что в настоящее время ряд металлоорганических каркасных материалов получают как в кристаллическом, так и в формованном виде в промышленном масштабе (например, в компании BASF [127]). Тем не менее, в целом, проблема перехода от лабораторного синтеза к масштабному производству по-прежнему требует своего решения. Необходима дальнейшая оптимизация исследований с целью предотвращения разрушения структуры МОК, блокирования пор и установления оптимальной доли пустот между частицами исходного порошка [125]. Разработка технологических методов синтеза и формования МОК является важным шагом на пути решения этой проблемы.

В целом, стратегии улучшения адсорбционных свойств МОК, в том числе оптимизация структуры пор, введение полярных функциональных групп, конструирование динамических органических линкеров и использование эффекта открытия ворот гибких каркасов, позволили существенно увеличить показатели адсорбционной и рабочей емкости по метану. Несмотря на то, что эти величины все еще остаются ниже целевых показателей DOE-APRA-E при 35 или 65 бар и 298 К, металлоорганические каркасы являются одними из самых перспективных материалов для аккумулирования метана.

Ковалентные органические каркасы и другие высокопористые полимеры

Помимо углеродных материалов и металлоорганических каркасов, существует целый ряд высокопористых материалов, которые потенциально могут служить адсорбентами для хранения метана. К ним относятся пористые органические полимеры (POP), которые, в отличие от МОК, содержат связанные с линкерами неметаллы (обычно легкие элементы, такие как углерод, водород, кислород, азот, бор, кремний, фосфор) [146]. Как и в случае МОК, возможно создание огромного числа ковалентных органических каркасов с почти неограниченным количеством органических линкеров или их комбинацией, а также проведение их постсинтетических модификаций. Структурой пор и связностью можно управлять посредством функциональных групп, прикрепленных к вершинам клетки, позволяющих соединять или разъединять

объемы молекулярных пустот в ковалентных клетках. Это принципиально новый метод получения высокопористых органических материалов путем синтетической сборки предварительно сконструированных молекулярных структурных единиц [147, 148]. Прочность ковалентных связей является причиной высокой механической прочности, термической и химической стабильности, в том числе устойчивости в водных растворах [10, 149]. Эти соединения имеют высокую удельную поверхность и пористость, что позволяет добиться хороших показателей гравиметрической сорбции метана. Вместе с тем, их низкая плотность является препятствием к достижению значительных объемных емкостей.

Можно выделить два класса пористых органических полимеров – кристаллические и аморфные [150]. Наиболее известными из кристаллических ПОР являются ковалентные органические каркасы, COF [148, 151, 152]. Кристаллические полимеры имеют упорядоченную структуру и, следовательно, одинаковые размеры пор, определяемые размерами мономерных звеньев. Как следует из названия, для них характерна прочная ковалентная связь между неметаллическими узлами и линкером. Они обладают большой удельной поверхностью, низкой плотностью каркаса, хорошей стабильностью, возможностью простого введения в структуру различных функциональных групп и настраивания конфигурации пор.

К аморфным ПОР относятся сверхсшитые полимеры (hypercrosslinked polymers, НСР), полимеры с собственной микропористостью (polymers of intrinsic microporosity, PIM), конъюгированные микропористые полимеры (conjugated microporous polymers, СМР), элемент-органические каркасы (element-organic frameworks, EOF), пористые ароматические каркасы (porous aromatic frameworks, PAF), органические каркасы с водородной связью (hydrogen-bonded organic frameworks HOF) и пористые полимерные сетки (porous polymer networks, PPN) [73, 153]. Для аморфных ПОР также характерна модульная молекулярная структура, но их особенность – отсутствие протяженных ковалентных или координационных связей в твердом состоянии. Такие пористые молекулярные материалы являются растворимыми, и их можно перерабатывать в различные формы. Структуру пористых модулей можно точно настроить для конкретных примене-

ний, причем, в основном, пористость может определяться индивидуальными молекулами полимера (например, в пористых органических клетках) или создаваться твердотельной кристаллической структурой [150]. Аморфность не исключает наличие пористости и высокой величины удельной поверхности: так, аморфные полимерные материалы PAF-1 и PPN-4 имеют площади поверхности 5640 и 6461 м²/г, соответственно [154].

Высокая удельная площадь поверхности, микропористость, устойчивость, возможность функционализации – как в процессе синтеза, так и постсинтетической – обуславливает использование данных материалов во многих приложениях, в том числе в качестве сорбентов для хранения метана [73, 155].

Н. Furukawa и О.М. Yaghi синтезировали на основе бороновой кислоты и ряда ароматических лигандов семь пористых ковалентных органических каркасов и исследовали адсорбцию газов на них [156]. Удельная площадь поверхности была наибольшей для образцов COF-102 и COF-103 – 3620 и 3530 м²/г, объем пор – 1.55 и 1.54 см³/г, соответственно. Эти каркасы продемонстрировали наибольшую гравиметрическую емкость по метану – 0.187 и 0.175 г/г (35 бар и 298 К) и 0.243 и 0.229 г/г (85 бар и 298 К), соответственно. Такие значительные величины определяются особенностями строения COF-102 и COF-103, представляющих собой трехмерные структуры с трехмерными порами среднего размера (12 Å). Остальные каркасы имели либо меньшие, либо более крупные поры, и их сорбционная емкость по метану была ниже. Объемная емкость COF-102 при 35 бар и 70 бар и 298 К составляет, соответственно, 136 и 193 см³(СТД)/см³, однако с учетом меньшей насыпной плотности фактические значения будут ниже на 20–30%.

С помощью компьютерного моделирования было показано, что к значительному увеличению поглощения метана может привести допирование литием, вследствие влияния дисперсионных сил и индуцированного дипольного взаимодействия каркаса с молекулой CH₄ из-за сильного сродства катиона Li к молекулам метана [157].

Было проведено исследование влияния заместителей на сорбционную емкость 24-х образцов COF

по метану с помощью моделирования методом GCMC [158]. Расчет был выполнен для образцов COF-102, COF-103 и COF-105 и ряда других COF, модифицированных функциональными группами ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OCH}_3$ и $-\text{CH}_3$). Результат зависел как от исследуемого COF, так и от вида заместителя, а также от выбранного давления CH_4 . Лучшими заместителями в области выше 20 бар и 298 К оказались галогены, образующие сильную связь с молекулой метана, а также группа $-\text{NH}_2$. Наиболее перспективными адсорбентами CH_4 можно считать COF-102-I и COF-102-Br.

Дальнейшие вычислительные исследования этих авторов показали, что COF-102, структурный фрагмент которого дважды замещен атомами галогена, может демонстрировать еще более высокую величину объемной емкости адсорбции метана – до $181 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ и рабочей емкости – до $166.4 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ (при 35–5 бар и 298 К) для COF-102-1,4-2I [159]. Треугольное расположение шести атомов I вокруг центрального кольца B_3O_3 исследуемого каркаса обеспечивает тесный контакт между ними и усиливает притяжение CH_4 к адсорбционным центрам.

Еще одним методом, способствующим увеличению поглощения метана на COF, является модификация лиганда. Были разработаны 14 новых ковалентных каркасов на основе COF-102, COF-103, COF-105, COF-108 и COF-202, содержащих алкильные заместители [160]. Рабочая емкость по CH_4 двух из исследованных каркасов, COF-103-Eth-trans и COF-102-Ant при 35 бар и 298 К составила 192 и $180 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$, соответственно. Полученные результаты показывают, что действие ван-дер-ваальсовых и электростатических сил в высокопористых каркасах на основе легких элементов (C, O, B, H и Si) может приводить к увеличению поглощения CH_4 , сопоставимому с поглощением металлоорганических каркасных материалов.

В работах [161, 162] представлена база данных номенклатуры и свойств COF *in silico*. На 2018 год база насчитывала 69840 COF (включая 18813 взаимопроницающих и 42386 не взаимопроницающих трехмерных структур) на основе 666 различных органических линкеров. На этих гипотетических COF было изучено поглощение CH_4 в зависимости от топологии и параметров связи. Так, было

показано, что 3D COF продемонстрировали более высокое поглощение, чем 2D COF из-за более сильных сайтов адсорбции (например, связывающих карманов по сравнению со слоями). Максимальное значение рабочей емкости, которое способны достигнуть такие ковалентные каркасы, составило $216.8 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ при 65 бар и 298 К, что намного выше, чем для реально существующих МОК и COF.

М. Tong с соавторами [163] провели скрининг базы данных CoRE COF, содержащей около 300 экспериментально синтезированных структур COF, из которых только несколько были протестированы на адсорбцию метана. Исследовалась связь между характеристиками и физико-химическими свойствами COF. Показано, что для ковалентных каркасных материалов большую роль играет площадь поверхности, так как для COF взаимодействие адсорбат-адсорбент выше, чем адсорбат-адсорбат. Для увеличения рабочей емкости следует увеличивать площадь поверхности, отнесенную к единице объема. В целом, для эффективного аккумулирования метана COF должны одновременно иметь размер пор 8–12 Å, долю свободного объема 0.75–0.85 и значение изостерической теплоты адсорбции 13–18 кДж/моль. Также в работе был подтвержден вывод о том, что COF с трехмерной структурой пор могут адсорбировать больше метана, чем двумерные структуры. Преобразовать двумерную структуру в трехмерную можно путем регулирования расстояния между слоями с использованием «подпорок» или готовых трехмерных блоков. Наибольшей рабочей емкостью – $190 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ между 65 и 5.8 бар и 298 К обладал PI-COF-4 с двойным взаимопроникновением и алмазной топологией (dia). Его объемная площадь поверхности составила $2795 \text{ м}^2/\text{см}^3$, диаметр пор – 8.2 Å, а доля свободного объема – 0.76.

Было проведено вычислительное исследование с целью разработки дизайна нового ковалентного органического каркасного материала с цеолитоподобной структурой (ZCOF), в котором кремний был заменен углеродом [164]. В качестве линкеров использовались тиофен, фуран и пиррол. В результате исследования было получено 300 гипотетических структур ZCOF со 100 топологиями цеолита, значительно превышающих исходный цеолит по величине удельной площади поверхности (структу-

ра под названием RWY-N с пиррольным линкером имела самую большую удельную поверхность – 3437 м²/г). Наибольшей объемной емкостью по метану (до 231 см³(СТД)/см³ при 65 бар и 298 К для JSR-N) обладали 11 структур. Для NPT-S (35–1 бар и 298 К) и JST-S при (65–5.8 бар и 298 К) рабочая емкость достигла 177 и 183 см³(СТД)/см³, соответственно. Это связано с наличием активных центров адсорбции СН₄, находящихся на тиофеновых, фурановых и пиррольных кольцах линкеров и с оптимальными размерами пор (1.0–2.0 нм) этих ZCOF. Было показано, что такие структуры можно получить экспериментально.

Однако, несмотря на целый ряд замечательных свойств, широкое применение COF в настоящее время ограничивается отсутствием простых, недорогих и экологически безопасных методов их крупномасштабного синтеза [155].

В свою очередь, сверхсшитые полимеры и пористые сетчатые полимеры PPN обладают такими преимуществами, как простота приготовления, низкая стоимость, большое количество способов синтеза и функционализации и хорошая химическая и механическая стабильность, что важно для потенциального использования таких материалов в практических крупномасштабных приложениях.

Так, сообщается о синтезе нанопористых полимеров с регулярной пористой структурой и большой площадью поверхности до 2084 м²/г, полученных путем сверхсшивки сополимеров стирола [165]. Были приготовлены сверхсшитые полимеры двух типов – непрерывные монолитные блоки и «бусы» с общим объемом пор 0.70–0.78 см³/г и размером пор около 0.63 нм. Общая гравиметрическая емкость метана, рассчитанная по изотермам адсорбции, составила 0.156 г/г (при 65 бар и 273 К), что, с учетом плотности образцов, соответствует объемной емкости 164 см³ СН₄(СТД)/см³ для монолитных полимеров и всего 82.7 см³ СН₄(СТД)/см³ для «бусин» – из-за неизбежного присутствия незанятого объема между частицами. Таким образом, монолитная форма сверхсшитых полимеров оказалась более предпочтительной из-за высокой плотности упаковки и, соответственно, большей величины объемной емкости. Изостерическая теплота адсорбции СН₄ на монолите и на «бусинах» составила 14.5 и 15.0 кДж/моль, соответственно, что достаточно

для адсорбции метана при комнатной температуре. Сверхсшитый монолит можно было использовать повторно, и он не терял своей емкости даже после двадцати циклов использования. Авторы считают, что функционализация мономеров и модификация поровой структуры монолитных полимеров может привести к увеличению поглощения метана.

В работе [166] исследовалась адсорбция метана на полимерах, полученных путем трехмерной полимеризации или конденсации коммерчески доступных недорогих мономеров с увеличивающимся числом фенильных, фениленовых, карбазольных и аценовых колец. В результате синтеза получаются гибкие трехмерные пористые сетки, в которых каждый мономер связан более чем с двумя другими мономерными единицами короткими метиленовыми и более длинными алкиленовыми мостиками. Полимеры обладали высокой площадью поверхности и большим объемом пор (преимущественно мезопор) – до 4784 м²/г и 2.7 см³/г у PAF1 на основе тетрафенилметана. Особенностью этих полимеров является возрастание адсорбируемого количества СН₄ при увеличении давления свыше 100 бар, в результате чего повышается их объемная емкость. Так, рекордную гравиметрическую емкость при 298 К и давлениях 180 и 100 бар – 916 и 643 см³(СТД)/г (0.654 и 0.46 г/г) продемонстрировал PAF1. Этот же полимер обладал высокой объемной емкостью (266 и 198 см³(СТД)/см³ при 180 и 110 бар и 298 К, соответственно). Следует отметить, что при низком давлении изотермы адсорбции метана на этих полимерах имеют низкий наклон, что способствует достижению высокой рабочей емкости. Существенным преимуществом этих полимеров является легкость и экономичность получения в промышленных масштабах и высокая механическая и химическая стабильность. Это открывает перспективу использования таких полимеров для хранения метана под высоким давлением в промышленных масштабах.

Ранее сообщалось [167] о создании пористого сетчатого полимера PPN-4 из тетраэдрического мономера тетракис(4-бромфенил)силана. Этот полимер был стабилен при нагревании и при нахождении на воздухе в течение длительного времени, имел очень большую площадь поверхности – 6461 м²/г, обладал большой микро/мезопористостью и демонстрировал высокие показатели ад-

сорбции метана – 0.25 г/г при давлении 50 бар и комнатной температуре. Тем не менее, вследствие невысокой плотности полимера, показатели объемной емкости были невелики. Авторы [168] сообщают о синтезе 10 г порошкового PPN-4 и уплотнении его в гранулы путем прессования при 117 МПа. При уплотнении величина удельной площади поверхности исходного порошкообразного полимера (4000 м²/г) снизилась на 36% – до 2460 м²/г. Вместе с тем, плотность гранулированного полимера увеличилась на 80% и составила 0.133 г/см³. Это позволило увеличить и гравиметрическую, и объемную емкость по метану (за счет возрастания доли микропор размером 0.75–0.92 нм), однако объемная адсорбция все же оставалась невысокой – 85 см³ (1 атм, 293 К)/см³ при 50 бар и 298 К. Тем не менее, авторы делают вывод, что уплотнение можно использовать для дальнейшей оптимизации пористости и, следовательно, для улучшения характеристик материала.

Двадцать девять гибких пористых полимерных сеток (PPN) с прочными углерод-углерод связями были получены из бензола и 1,2-дихлорэтана в килограммовом количестве [102]. Полимерная сетка COP-150 в условиях эксперимента по масштабированию показала соответствующую целевым показателям DOE рабочую емкость по метану – 0.625 г/г и 294 см³(СТД)/см³ при циклическом изменении давления от 5 до 100 бар и температуре 273 К. Такие высокие показатели обусловлены химической природой COP-150, состоящего из ароматических колец и алифатического гидрофобного углеводородного каркаса. Этиленовые мостики обеспечивают свободу вращения и широкоугольный изгиб, делая этот полимер гибким, что обеспечивает быструю десорбцию и терморегулирование. COP-150 содержит поры, недоступные при более низких давлениях. При более высоких давлениях в результате расширения эти поры становятся доступными для адсорбции («открытие ворот»). В свою очередь, гидрофобность и природа ковалентно связанного каркаса позволяют материалу быть устойчивым к механическим воздействиям и примесям, таким как вода.

Еще одним классом потенциальных адсорбентов природного газа являются пористые органические молекулярные клетки (Porous organic cages, POC), представляющие собой отдельные

молекулы с собственными доступными для гостевых молекул полостями или 3-х мерной сетью пор [147, 169]. Клетки также должны сохранять постоянную форму при добавлении и удалении гостевых молекул, таких как растворитель, иначе схлопывание внутренней полости нарушит сеть пор. Пористость заранее обусловлена структурой молекулярной клетки, в отличие от нековалентной самосборки непористых субъединиц. Путем химической функционализации можно регулировать трехмерную пористую структуру, так что могут быть получены либо непористые клетки, либо клетки с постоянной пористой структурой в твердом состоянии – как органические, так и металлоорганические [147]. Кроме того, возможна их постсинтетическая модификация [170, 171]. Значения площади поверхности и поглощения газа для пористых молекулярных сорбентов превышают соответствующие величины для молекулярных твердых тел. Существует тесная структурная связь между POC и металлоорганическими каркасами (МОК), ковалентными органическими каркасами (COF) и пористыми полимерными сетками (PPN), поскольку пористые клетки можно считать структурными блоками таких материалов [172]. POC можно синтезировать в большом количестве с высоким выходом, но существует ряд проблем при их активации и кристаллизации из-за дискретной молекулярной природы таких клеток. Поэтому они обычно используются в растворе, и их можно рассматривать как растворимые адсорбенты с настраиваемой структурой пор.

В работе [173] сообщается о синтезе POC типа Cr₁₂(cdc)₁₂ на основе карбазола с хромом, а также молибденом и медью. Они имеют довольно высокие площади поверхности. Так, для Cr₁₂(cdc)₁₂ площадь поверхности составляет 1235 м²/г, что является одним из самых высоких значений для молекулярного металлоорганического материала. Полученные каркасы демонстрируют довольно высокую гравиметрическую емкость по метану, при 35 бар и 298 К равную 148 и 135 см³/г для клеток из Cr(II) и Mo(II), соответственно. При 65 бар для Cr₁₂(cdc)₁₂ наблюдается самое высокое значение гравиметрической (194 см³/г), а для Mo₁₂(cdc)₁₂ – объемной емкости – 150 см³(СТД)/см³, что можно объяснить оптимальным строением пор. Клетки на основе меди характеризуются меньшими значениями

ми адсорбционной емкости. Авторы делают вывод, что исследованные ими материалы демонстрируют потенциальную возможность использования пористых координационных каркасов для хранения газа под высоким давлением. Идеальный материал для хранения метана может почти полностью состоять из клеток типа $M_{12}(cdc)_{12}$, независимо от того, является ли он молекулярным или протяженным твердым телом. Дальнейшая работа в этом направлении должна заключаться в получении более стабильных клеток, а также в улучшении растворимости и поглощения газа посредством функционализации лиганда.

Авторы [172] разработали воспроизводимый способ синтеза молекулярных кубооктаэдрических клеток, соединенных в трех измерениях с помощью молекул-столбиков 1,4-диазабицикло[2.2.2]-октана (dabco) (Cu_bdc_dabco и Fe_bdc_dabco), которые сохраняли свою структуру после удаления растворителя. Площади поверхности этих клеток составили 1673 и 2290 м²/г, соответственно.

В продолжение этих работ была синтезирована и исследована серия изоструктурных кубооктаэдрических координационных каркасов (клеток) на основе гребного колеса, функционализированных трет-бутильными группами – $M_{24}(tBu-bdc)_{24}$ (где M – Cr(II), Mo(II), Ru(II), Ru(III); tBu-bdc – 5-трет-бутилизофталат) [62]. Было показано, что при оптимизации условий синтеза, замене растворителя и активации значения площади поверхности пористых координационных каркасов могут приближаться к значениям для трехмерных МОК (их МОК-аналогам на основе «столбиков» dabco). При этом $Mo_{24}(tBu-bdc)_{24}$ имел рекордную площадь поверхности для пористой клетки – 1320 м²/г. Как при 35, так и при 65 бар (298 К) значения гравиметрической емкости по метану (138–216 см³/г) коррелировали с площадями поверхности. Объемные показатели были относительно невысоки. Однако если учитывать не кристаллографическую, а фактическую плотность материалов, рабочая емкость для $Mo_{24}(tBu-bdc)_{24}$ составила 72 см³(СТД)/см³ (65–5.8 бар, 298 К). Эта величина сопоставима с рабочей емкостью 83 см³(СТД)/см³ для эталонного HKUST при тех же условиях (исходя из его реальной, а не кристаллографической плотности), несмотря на более низкую удельную поверхность пористой клетки. Хотя гибкие МОК или каркасы

с очень высокой площадью поверхности превосходят пористые клетки при сравнении адсорбционной способности по метану, их молекулярная структура дает возможность более точной настройки формы клетки, размера пор, а также порового пространства между клетками.

Гибридные композиционные материалы

Металлоорганические, ковалентно-органические каркасы и ряд других пористых полимерных материалов демонстрируют уникальные свойства, например очень высокие значения удельной поверхности и пористости (микропористости), огромное количество вариантов сборки и возможность синтетической и постсинтетической настройки структуры, что позволяет добиться высоких величин сорбции метана. Однако недостаточная стабильность этих материалов, трудно масштабируемый синтез, относительно низкая плотность и ряд других недостатков не позволяют в настоящее время использовать их в реальных системах аккумуляции природного газа. В свою очередь, углеродные материалы обладают высокой стабильностью, относительно низкой стоимостью и производятся по отработанной технологии, имеют развитую структуру микропор, способствующую хорошему тепло- и массопереносу. Тем не менее, в целом, они сорбируют меньше метана, чем лучшие образцы МОК и других пористых каркасов. Объединение этих двух больших групп материалов с образованием функциональных композитов может привести к нивелированию их негативных свойств и появлению новых характеристик, превосходящих свойства отдельных компонентов, а также к повышению эффективности хранения метана.

Одним из часто используемых компонентов в ряде композитов является активированный уголь марки Maxsorb-III, который обладает одной из самых высоких для коммерческих активированных углей адсорбционной емкостью по метану – 0.408 г/г при 35 бар и 298 К – [49]. В работе [174] сообщается о получении композита MAX-MIL путем добавления порошка активированного угля типа Maxsorb-III (с массовой долей ~0.01) к металлоорганическому каркасу MIL-101(Cr) в процессе его синтеза гидротермальным методом. Авторы подчеркивают, что в реакции не используются со-

единения фтора. Была исследована адсорбция метана на полученном композите и на отдельных его компонентах при давлении до 10 бар и 300 К. Гравиметрическая емкость была самой высокой у исходного угля, что связано с его наибольшими значениями удельной площади поверхности и объема пор (микропоры) из сравниваемых материалов. Однако объемная емкость адсорбции для исходного угля была низкой из-за относительно низкой плотности Maxsorb-III (0.3 г/см³). В свою очередь, композит МАХ-МІІ (плотность 0.43 г/см³) превосходил Maxsorb-III по величине объемной емкости, а исходный МІІ-101(Сг) – по обоим показателям (на 9–12% выше). Таким образом, предлагаемый подход к созданию композита МАХ-МІІ обеспечивает стратегию улучшения общей объемной и гравиметрической адсорбционной способности материалов по метану. Кроме того, полученный композит обладал более высокой степенью гидрофобности, чем исходный МОК, что обеспечивает его более высокую стабильность по отношению к влаге.

Авторами [175] был предложен метод создания композиционного блочного адсорбента с повышенной плотностью упаковки на основе Cu-BTC110 и ряда активированных углей, полученных из разных предшественников (торф, растительное сырье, полимер). Формованные композиты были получены путем прессования синтезированного МОК с 30–70% активированного угля в присутствии связующего – поливинилового спирта. Предполагалось, что такой композит будет иметь повышенную устойчивость к влаге вследствие гидрофобности углеродного компонента, а также механическую стабильность. Добавка активированного угля на основе торфа приводила к увеличению плотности композита по сравнению с исходными компонентами, в то время как удельная поверхность и объем микропор исходного МОК изменялись незначительно. В результате объемная емкость по метану полученных композитов в некоторых случаях превышала значения, характерные для исходного Cu-BTC110, и достигала 160–200 см³(НТД)/см³ в диапазоне давлений 3.5–10.5 МПа. Механическая прочность образца композита уменьшалась с увеличением количества активированного угля в композите (прочность была наибольшей при его 30% содержании).

Композиционный материал МІІ-53-Сu был синтезирован путем добавления очищенных мно-

гостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) *in situ* во время синтеза металлоорганического каркаса МІІ-53-Сu [176]. Дифракция рентгеновских лучей (XRD) показала, что включение МУНТ не нарушило кристаллическую структуру МІІ-53-Сu. Значения площади поверхности для композиционного материала оказались несколько меньше по сравнению с исходным МІІ-53-Сu (1150 и 1123 м²/г, соответственно), что может быть связано с частичным блокированием нанотрубками пор МІІ-53-Сu с уменьшением их ширины. Тем не менее, гравиметрическая емкость композита с МІІ-53-Сu по метану увеличилась с 8.52 до 13.72 ммоль/г при 35 бар и 298 К, что, по-видимому, связано с возрастанием количества микропор с размерами, оптимальными для адсорбции СН₄ (0.8–1.2 нм).

Многостенные углеродные нанотрубки, были также использованы при создании композиционного материала на основе металлоорганического каркаса, Y(BTC)(H₂O)(DMFA) (JUC-32-Y) [177]. Нанотрубки были предварительно функционализированы карбоксильной группой для улучшения роста нанокристаллов МОК на их поверхности вследствие координации между ионами металлов и группами –COOH. Были получены два гибридных композита с разным содержанием компонентов – MWCNTs@JUC32-1 и MWCNTs@JUC32-2. Величина удельной площади поверхности этих композитов (146 и 207 м²/г) значительно превосходила величину для чистых МУНТ (16.1 м²/г), но была ниже, чем у исходного МОК (419 м²/г). Это может быть связано с появлением дефектов в процессе роста JUC-32-Y на поверхности карбоксилированных нанотрубок, а также с различными размерами кристаллов и межкристаллическим расстоянием для двух исследуемых композитов. Значения энтальпии адсорбции СН₄ (23.9 и 26.6 кДж/моль) для композитов были выше, чем для исходного МОК (20.7 кДж/моль). При этом поглощение СН₄ гибридными материалами немного снизилось по сравнению с JUC-32-Y, хотя значения адсорбции, приходящиеся на единицу поверхности, для композитов оказались выше, чем у исходного каркаса. Авторы объясняют такой эффект кривизной графеновой плоскости и, следовательно, неравномерным распределением электронной плотности на поверхности нанотрубок (более высокой на внешней вы-

пуклой поверхности). В этом случае рост МОК и адсорбция метана преимущественно происходят на внешней поверхности МУНТ.

Существуют многочисленные работы, описывающие синтез и свойства нанокомпозитов с добавками графена и графеновых материалов на основе металлов, полимеров, а также гибридных нанокомпозитов, сочетающих материалы разной природы, в том числе МОК и СОФ [178–184]. Показано, что присутствие графена или его производных даже в очень небольшом количестве может существенно улучшить конечный материал. Обычно характеристики нанокомпозитов на основе графена улучшаются из-за включения углеродного нанонаполнителя в матрицу, которая значительно изменяет их свойства и расположение наночастиц, что обеспечивает большую межфазную поверхность контакта между частицей и матрицей. В зависимости от содержания оксидов графена, адсорбционные свойства композитов могут быть ниже, чем у исходных МОК. Однако при низком содержании оксидов графена (1–10%) они обычно либо остаются без изменений, либо улучшаются [185]. При этом добавка графена может привести к улучшению других свойств композита, например, к повышению его стабильности.

Авторами [186] представлен обзор по газодсорбционным свойствам гибридных композитов на основе графеновых материалов и МОК. К наиболее часто используемым в гибридах МОК относятся Cu-BTC, ZIF-8 и MIL-101. Авторы отмечают, что оксид графена (GO) является одной из лучших добавок к другим материалам благодаря двум его основным достоинствам – высокой атомной плотности и большому количеству поверхностных функциональных групп, что может усиливать адсорбцию газов, в том числе CH_4 . Основная масса публикаций по композиционным адсорбентам посвящена поглощению CO_2 и H_2 или селективной адсорбции смесей газов, однако в последнее время появились работы, связанные с исследованием адсорбции метана. Так, композит MIL-101/GO показал высокую гравиметрическую емкость по CH_4 – 7.5 ммоль/г при 25 бар и 298 К, что примерно на 1.5 ммоль/г выше значения для исходного MIL-101. Тем не менее, авторы отмечают, что добавка графена не всегда приводит к увеличению адсорбционной способности исходного МОК, но может

улучшать механические свойства, а также термо- и водостойкость материала.

Этой же группой авторов [187] были синтезированы образцы композитов оксида графена с металлоорганическими каркасами, в том числе с алюминийсодержащим MOF520, путем кристаллизации *in situ* и обработкой ультразвуком. Перед приготовлением композитов оксид графена для активации был предварительно обработан либо КОН, либо CO_2 . В зависимости от используемого метода, композиты демонстрировали различную морфологию, структуру и адсорбционные свойства по отношению к CH_4 . Добавление КОН-активированного графена во время синтеза МОК с обработкой ультразвуком несколько увеличило адсорбционную способность полученного композита по сравнению с исходным MOF520 – с 0.69 до 0.72–0.83 ммоль/г при 1 атм и 293 К.

В работе [188] было подробно исследовано влияние оксида графена GO и восстановленного оксида графена rGO (0.5–5 мас. %) на свойства композитов на основе HKUST-1 (Cu-BTC). Показано, что присутствие rGO несколько уменьшает площадь поверхности из-за агломерации частиц. Напротив, умеренное количество GO оказывает положительное влияние на площадь поверхности композита, поскольку его поверхностные функциональные группы способствуют однородному диспергированию исходных материалов за счет электростатического отталкивания и гидрофильности. Образцы GO/Cu-BTC и rGO/Cu-BTC демонстрируют разную способность адсорбировать полярные и неполярные молекулы, а конкретные характеристики определяются остаточным количеством поверхностных функциональных групп на листах графена. Для неполярных молекул rGO/Cu-BTC показывает лучшее поглощение газа, чем исходный Cu-BTC, причем адсорбционная способность (как адсорбционная емкость, так и константа скорости адсорбции) композитов тесно связана со степенью восстановления используемого rGO и массовой долей восстановленного оксида графена в композите. Кроме того, добавленный rGO оказывает положительное влияние на термическую стабильность Cu-BTC: присутствие rGO увеличивает температуру разложения Cu-BTC с 300 до 330°C, расширяя диапазон его применения. Кристалличность HKUST-1 в композиционном материале сохранялась после

воздействия относительной влажности 55% в течение одного месяца.

Были получены и исследованы сорбционные свойства по метану гибридных нанокомпозитов на основе металлоорганического каркаса НКУСТ-1 и ряда графеновых материалов [189]. Использовали оксид графена, восстановленный оксид графена и оксид графена, функционализированный карбоксильной группой (fGO). Все три типа нанокомпозитов имели более высокие значения площади поверхности и пористости, чем у исходного МОК. Нанокомпозит с 10 мас. % восстановленного оксида графена MOF@rGO обладал лучшей рабочей емкостью по метану – $193 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$ в диапазоне давлений 65–5.8 бар и 298 К. Значения рабочей емкости MOF@GO и MOF@fGO были также высоки и составляли 181 и $162 \text{ см}^3(\text{СТД})/\text{см}^3$, соответственно.

A. Domán с сотрудниками [179] синтезировали и исследовали композиты НКУСТ-1 с оксидом графена (GO) (9–24%). Целью работы было изучить адсорбционные свойства полученных материалов, а также влияние оксида графена на стабильность НКУСТ-1 по отношению к воде. Присутствие оксида графена (за исключением 24% GO) не приводило к заметному изменению текстурных свойств композитов по сравнению с исходным МОК. Все образцы, кроме содержащего 24% GO, показали очень близкую адсорбционную емкость по CH_4 – в среднем 1.3 ± 0.1 ммоль/г (при 1 атм и 298 К), что лишь немного ниже, чем у чистого НКУСТ-1. Вместе с тем, композиты оказались более стабильны при воздействии влаги, даже после выдерживания в условиях 85%-ной влажности. Очевидно, что GO обеспечивает существенную степень защиты НКУСТ-1 в этой среде.

В развитие этих работ было исследовано влияние внешнего давления на свойства исходного НКУСТ-1 и композита на его основе с оксидом графена НКУСТ-1@GO при их гранулировании без связующего [190]. Оказалось, что как НКУСТ-1, так и его композит способны образовывать однородные гранулы. Полученные гранулы, так же как и исходные порошковые образцы, были микропористыми, однако величина общего объема пор как до, так и после прессования уменьшалась для всех образцов, но в разной степени. В композитах снижение удельной поверхности, пористости и ми-

кропористости было менее значительным, чем у чистого НКУСТ-1. Гравиметрическая емкость при сорбции метана исходным НКУСТ-1 (при 1 бар и 273 К) уменьшалась с 23.3 мг/г для порошкового образца до 20.1 или 17.0 мг/г для гранул при приложенном давлении прессования 25 или 50 бар. В то же время, для композита НКУСТ-1@GO эффект был примерно вдвое слабее: 21.8 мг/г и 20.3 или 19.3 мг/г, соответственно, что свидетельствует о положительном влиянии оксида графена. Авторы предполагают, что гибкие листы GO с высокой механической стабильностью действуют как сжимаемые прокладки между кристаллами МОК, препятствуя разрушению их пористой структуры. Поскольку НКУСТ-1 является одним из лучших каркасных материалов с точки зрения адсорбционной емкости, но имеет низкую механическую прочность и водостойкость, эти работы показывают пути улучшения свойств НКУСТ-1 с помощью создания на его основе композитных материалов.

В работе [191] была смоделирована адсорбция ряда газов, включая метан, на композите MOF-5/GO. Композит имел сэндвич-подобную структуру и адсорбировал большее количество метана, чем исходный MOF-5 за счет увеличения объема пор и оптимизации их размеров.

M. Alfe и A. Policicchio предложили использовать в гибридных композитах так называемые графеноподобные слои (GL) с низкой концентрацией графена – 5 мас. % [192]. Основой гибридов служили три каркаса с Cu, Al, Fe-металлическими центрами и BTC линкерами (НКУСТ-1, MIL96 и MIL100). Следует отметить, что об адсорбции газа на такой Al–MIL-96 композитной структуре сообщается впервые. Присутствие слоев GL в процессе синтеза не оказывало значительного влияния на рост кристаллов МОК. Вместе с тем, наблюдалось возрастание удельной поверхности (с 2632 до $2768 \text{ м}^2/\text{г}$) и объема микропор (с 0.99 до $1.03 \text{ см}^3/\text{г}$) для медного композита по сравнению с исходным МОК. Для композитов на основе Al и Fe текстурные свойства ухудшились. Добавление GL оказывало разное влияние на их адсорбционную емкость по метану, значительно ухудшая ее в случае Cu–НКУСТ-1/GL или оставляя неизменной для Fe–MIL100. Возможно, что в случае медного композита интеркаляция графеновыми слоями вызывает негативные изменения в структуре или

химических свойствах материала. В то же время, Al-MIL96/GL адсорбировал 1.81 ммоль/г, что почти вдвое выше, чем величина 0.94 ммоль/г для исходного Cu-HKUST-1. Однако эти значения невысоки, что связано с низкими площадями поверхности этих материалов (47 и 51 м²/г). Авторы отмечают, что в литературе существуют расхождения в данных по адсорбции газов на гибридах МОК с графеновыми материалами, поэтому требуются дальнейшие исследования в этой области.

В итоговой табл. 2 представлены высокопористые органические полимерные материалы, обладающие высокими значениями гравиметрической и объемной емкости (в порядке упоминания в настоящей работе).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перед исследователями, занимающимися созданием и совершенствованием адсорбентов метана, стоит цель получить материалы, обладающие высокой емкостью хранения, стабильностью, возможностью получения в промышленном масштабе и имеющие относительно невысокую стоимость. Важной проблемой является достижение компромисса между объемной и гравиметрической емкостью, а также увеличение производительности (рабочей емкости) адсорбентов – определяющего фактора эффективности системы АПП.

Традиционно в качестве адсорбентов рассматриваются активированные угли и другие углеродные материалы. Они имеют высокую удельную поверхность, развитую систему микропор, обладают доступностью, механической и химической стабильностью, а также устойчивостью к влаге, производятся в промышленном масштабе и недорого. Повышение адсорбционной емкости углеродных материалов возможно за счет увеличения их удельной поверхности, создания адсорбентов с оптимальным размером пор, функционализации, а также разработки углеродных волокон и других композитных материалов. В целом, они могут служить потенциальными адсорбентами для аккумуляции метана.

Появление в последние годы металлоорганических и ковалентных каркасных материалов, а также ряда других пористых полимеров и их активное исследование значительно расширило круг

потенциальных адсорбентов для систем хранения природного газа. Эти материалы обладают большой площадью поверхности и объемом пор, постоянной пористостью, а также возможностью настройки размеров и структуры пор, возможностью синтетической и постсинтетической модификации, практически неисчислимым количеством комбинаций центрального блока и лигандов. Существует ряд МОК, обладающих высокой адсорбционной емкостью по метану. К ним относятся, например, HKUST-1, NiMOF-74 и MAF-38, PCN-14, которые имеют высокую объемную емкость. Такие каркасы, как Al-soc-MOF-1, Cu-tbo-MOF-5 демонстрируют очень высокое гравиметрическое поглощение. В последнее время использование различных стратегий позволило дополнительно увеличить емкость адсорбентов. К таким стратегиям можно отнести настройку энергетических характеристик сайтов связывания, дизайн пористой структуры, позволяющий максимально увеличить плотность метана в порах. Методы, позволяющие оптимизировать размер и пространственное расположение пор, разнообразны – это создание МОК с изоретикулярными лигандами, использование громоздких линкеров, создание дефектов, регулирование расстояния между слоями с помощью лигандов-«распорок» и др. Кроме того, возможна функционализация каркасов, например, азотом, фтором, метильными и этильными группами. В результате, были созданы каркасные материалы, достигающие или даже превосходящие по своим сорбционным свойствам ранее существующие (например, UTSA-110, LIFM-2, LIFM-3, NJU-Bai-43 и ряд других).

Особое внимание в последнее время уделяется гибким каркасным материалам, которые могут изменять конфигурацию и, таким образом, параметры пористой структуры под воздействием гостевых молекул. Примером может служить Co(bdp), который при адсорбции-десорбции метана подвергается обратимому фазовому переходу. Этот МОК имеет не только высокую адсорбционную и рабочую емкость, но также обладает внутренней терморегуляцией, что является полезным свойством при потенциальном использовании в системе АПП.

Формование адсорбентов является одним из методов увеличения объемной емкости вследствие повышения плотности материала. Однако применение связующих и прессование может уменьшить

Таблица 2. Результаты исследований сорбции метана образцами высокопористых органических полимерных материалов

№	Адсорбент	Гравиметрическая емкость, г/г	Объемная емкость, см ³ (СТД)/см ³	P, бар/Т, К	Рабочая емкость		P, бар/Т, К	Литературная ссылка
					г/г	см ³ (СТД)/см ³		
1	NU-111	0.360 (0.500)	206 (284)	65/298 (270)	–	179 (239)	65–5/298 (270)	[64]
2	MOF-177	0.320 (0.427)	203 (257)	65/298 (273)	–	182 (230)	65–5/298 (273)	[64]
3	NiMOF-74	0.135 (0.148)	230 (251)	35 (65)/298	–	129	65–5/298	[63, 65]
4	HKUST	0.0165 (0.150)	–	1.013 (20.26)/296	–	–	–	[19]
5	HKUST	0.184 (0.216)	227 (267)	35 (65)/298	–	190	65–5/298	[63]
6	MFM-112a	0.189 (0.254)	162 (218)	35 (65)/298	–	181	65–5/298	[71]
7	MFM-112a	0.276	236	80/298	–	200	80–5/298	[71]
8	MFM-115a	0.264 (0.338)	186 (238)	35 (65)/298	–	191	65–5/298	[71]
9	MFM-115a	0.363	256	80/298	–	208	80–5/298	[71]
10	LIFM-82	0.191 (0.210)	246 (271)	65 (80)/298	–	182 (218)	65 (80)–5/298	[72]
11	LIFM-83	0.206	265	80/298	–	213	80–5/298	[72]
12	MAF-38	0.247	263	65/298	0.176	187	65–5/298	[75]
13	MOF-905	0.192 (0.302)	145 (228)	35 (80)/298	–	120 (203)	35 (80)–5/298	[66]
14	Cu ₂ (sdc) ₂ (dabco)	0.152	213	35/298	–	–	–	[78]
15	PCN-14	0.163 (0.193)	195 (230)	35 (65)/298	–	157	65–5/298	[30]
16	NJU-Bai-41	0.196 (0.236)	245 (204)	35 (65)/298	–	172	65–5/298	[79]
17	NJUBai-42	0.209 (0.254)	247 (203)	35 (65)/298	–	193	65–5/298	[79]
18	NJU-Bai-43	0.225 (0.283)	254 (202)	35 (65)/298	0.221	198	65–5/298	[79]
19	MFM-185a	0.204 (0.290)	138 (197)	35 (65)/298	0.24	163	65–5/298	[80]
20	Al-soc-MOF-1	0.258	197 (222)	65 (80)/298	0.184	201 (264)	80–5/298 (258)	[38]
21	Cu-tbo-MOF-5	0.265	221	85/298	0.217	175	80–5/298	[81]
22	ST-2	–	–	–	0.567	187 (289)	80 (200)–5/298	[82]
23	NU-1501-A1	0.48 (0.60)	190 (238)	80/296 (270)	0.44 (0.54)	174 (214)	80–5/296 (270)	[83]
24	NU-1501-A1	0.54 (0.66)	214 (262)	100/296 (270)	0.50 (0.60)	198 (238)	100–5/296 (270)	[83]
25	Fe-pbpta*	0.264 (0.414)	139 (219)	35 (65)/298	0.37	192	65 (80)–5/298	[86]
26	UTSA-88	0.206	248	65/298	–	185	65–5/298	[88]
27	NOTT-108a	0.226	247	65/298	–	186	65–5/298	[89]
28	UTSA-110a	0.287	241	65/298	0.226	190	65–5/298	[90]
29	NJU-Bai9	0.210 (0.400)	196 (374)	70/298 (273)	–	–	–	[91]
30	C ₄₈ B ₁₂ -MOF-Li (расчет)	0.54 (0.79)	232 (340)	40/298 (233)	–	–	–	[95]
31	UTSA-76a	0.263	260	65/298	–	200	65–5/298	[100]
32	Co(bdp)	–	–	–	–	197	65–5.8/298	[101]
33	BUT-22	0.340 (0.379)	181 (202)	65 (80)/296	–	154 (178)	65 (80)–5/298	[123]
34	BUT-22	0.5 (ДЮЕ)	–	100/270	–	–	–	[123]
35	моноUiO-66_D (монолит)	0.18	211 (296)	65 (100)/296	–	–	–	[143]

Таблица 2. (продолжение)

№	Адсорбент	Гравиметрическая емкость, г/г	Объемная емкость, см ³ (СТД)/см ³	P, бар/Т, К	Рабочая емкость		P, бар/Т, К	Литературная ссылка
					г/г	см ³ (СТД)/см ³		
36	моноHKUST-1 (монолит)	0.177	259	65/298	–	172	65–5.8/298	[144]
37	PI-COF-4	–	–	–	–	190	65–5.8/298	[163]
38	PAF1 (полимерная пористая сетка)	0.459 (0.654)	198 (266)	100 (180)/298	–	–	–	[166]
39	SOP-150 (полимерная пористая сетка)	–	–	–	0.625	294	100–5/273	[102]
40	MIL-53-Cu (композит с МУНТ)	0.220	–	35/298	–	–	–	[176]
41	MOF@rGO (композит HKUST с восстановленным GO)	–	–	–	–	193	65–5.8/298	[189]
42	MOF@GO (композит HKUST с GO)	–	–	–	–	181	65–5.8/298	[189]
43	MOF@fGO (композит HKUST с функционализированным GO)	–	–	–	–	162	65–5.8/298	[189]

* Гравиметрическая емкость этого образца при 52 бар и 273 К достигла 0.5 г/г, что соответствует требованиям DOE.

пористость, а также привести к разрушению структуры. Поэтому в последнее время появились новые способы получения высокопористых МОК – путем золь–гель синтеза, а также «распечатывания» их на 3-D принтере.

Усовершенствовать характеристики рассматриваемых материалов, в том числе повысить их стабильность, может создание композитов, включающих углеродные материалы (например, графен), а также наночастицы металлов и их оксидов и другие компоненты, которые могут синергетически улучшать свойства исходного материала.

В целом, на сегодняшний день не существует адсорбентов, удовлетворяющих требованиям DOE

при 65 или 35 бар и 298 К. Однако при увеличении давления CH₄ до 80–100 бар или при снижении температуры до 273 К и ниже эти цели могут быть достигнуты, что, несомненно, является существенным преимуществом по сравнению с системами сжатого газа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания (шифр темы: 0089-2019-0018, номер государственной регистрации: ААА-А-А19-119022690098-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Седов И.В. является заместителем главного редактора журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кнерельман Евгения Иосифовна, к.х.н., в.н.с. Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5920-1139>

Карозина Юлия Антоновна, инженер Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7651-7829>

Шунина Ирина Георгиевна, н.с. Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7365-2243>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н., зав. Химико-технологическим отделом Института проблем химической физики РАН, ORCID: <https://orcid.org/0001-0002-5370-8251>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prosniowski M., Rash T., Romanos J., Gillespie A., Stalla D., Knight E., Smith A., Pfeifer P.* Effect of cycling and thermal control on the storage and dynamics of a 40-L monolithic adsorbed natural gas tank // *Fuel*. 2019. V. 244. P. 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.022>
2. DOE MOVE program at <https://arpa-e.energy.gov/technologies/programs/move>. Methane opportunities for vehicular energy, advanced research project agency-energy. U.S. Dept. of Energy. Funding Opportunity № DE-FOA-0000672. 2012.
3. *Кнерельман Е.И., Карозина Ю.А., Шунина И.Г., Седов И.В.* Высокопористые материалы как потенциальные компоненты систем хранения природного газа: Часть 1 // *Нефтехимия*. 2022. V. 62. № 4. P. 431–458. <https://doi.org/10.31857/S0028242122040013>, EDN: IFTJNK [*Knerelman E.I., Karozina Yu.A., Shunina I.G., Sedov I.V.* Highly porous materials as potential components of natural gas storage systems: Part 1 (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. № 6. P. 561–582. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040077>].
4. *Yuan S., Feng L., Wang K., Pang J., Bosch M., Lollar C., Sun Y., Qin J., Yang X., Zhang P., Wang Q., Zou L., Zhang Y., Zhang L., Fang Y., Li J., Zhou H.-C.* Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1704303–1704312. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>
5. *Li X., Yang X., Xue H., Pang H., Xu Q.* Metal-organic frameworks as a platform for clean energy applications // *Energy Chem.* 2020. V. 2. I. 2. P. 100027–100057. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2020.100027>
6. *Li B., Wen H.-M., Yu Y., Cui Y., Zhou W., Chen B., Qian G.* Nanospace within metal-organic frameworks for gas storage and separation // *Mater. Today Nano.* 2018. V. 2. P. 21–49. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.09.003>
7. *Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Князева М.К., Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А.* Металл-органические каркасные структуры как адсорбенты для аккумулирования природного газа // *Усп. хим.* 2019. Т. 88. № 9. С. 925–978. <https://doi.org/10.1070/RCR4873> [*Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Knyazeva M.K., Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A.* Metal-organic framework structures: adsorbents for natural gas storage // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 9. P. 925–978. <https://doi.org/10.1070/RCR4873>].
8. *Tsavidinos I., Fanourgakis G.S., Greasidou E., Klontzas E., Gkagkas K., Froudakis G.E.* An automated machine learning architecture for the accelerated prediction of metal-organic frameworks performance in energy and environmental applications // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 300. P. 110160–110173. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110160>
9. *Ghasempour H., Wang K.-Y., Powell J.-A., ZareKarizi F., Lv X.-L., Morsali A., Zhou H.-C.* Metal-organic frameworks based on multicarboxylate linkers // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 426. P. 213542–213573. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213542>
10. *Ploetz E., Engelke H., Lächel U., Wuttke S.* The chemistry of reticular framework nanoparticles: MOF, ZIF, and COF materials // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. P. 1909062–1909139. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909062>
11. *Yu M.-H., Liu X.-T., Space B., Chang Z., Bu X.-H.* Metal-organic materials with triazine-based ligands: From structures to properties and applications // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 427. P. 213518–213562. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213518>
12. *Баркова М.И.* Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металлоорганических координационных полимеров: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. М. 2014. 117 с.

13. He Y.B., Zhou W., Qian G.D., Chen B.L. Methane storage in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 5657–5678. <https://doi.org/10.1039/C4CS00032C>
14. Hoenicke I.M., Senkovska I., Bon V., Baburin I. Balancing mechanical stability and ultrahigh porosity in crystalline framework materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018. V. 57 (42). P. 13780–13783. <https://doi.org/10.1002/anie.201808240>
15. Szcześniak B., Borysiuk S., Choma J., Jaroniec M. Mechanochemical synthesis of highly porous materials // *Materials Horizons*. 2020. V. 7. P. 1457–1473. <https://doi.org/10.1039/D0MH00081G>
16. Бутова В.В., Солдатов М.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А., Lamberti C. Металл-органические каркасные структуры: строение, свойства, методы синтеза и анализа // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 3. С. 280–307. <https://doi.org/10.1070/RCR4554> [Butova V.V., Soldatov M.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Lamberti C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. № 3. P. 280–307. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>].
17. Dzhardimalieva G.I., Baimuratova R.K., Knerelman E.I., Davydova G.I., Kudaibergenov S.E., Kharissova O.V., Zhinzhilo V.A., Uflyand I.E. Synthesis of copper (II) trimesinate coordination polymer and its use as a sorbent for organic dyes and a precursor for nanostructured material // *Polymers*. 2020. V. 12. № 5. P. 1024–1046. <https://doi.org/10.3390/polym12051024>
18. Chui S.S.-Y., Lo S.M.-F., Charman J.P.H., Orpen A.G., Williams A.D. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ // *Science*. 1999. V. 283. P. 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>
19. Deyko G.S., Glukhov L.M., Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Vergun V.V., Archipov D.A., Kapustin G.I., Tkachenko O.P., Nissenbaum V.D., Kustov L.M. Modifying HKUST-1 crystals for selective ethane adsorption using ionic liquids as synthesis media // *Crystals*. 2022. V. 12. P. 279–295. <https://doi.org/10.3390/cryst12020279>
20. Kaija A.R., Wilmer C.E. High-pressure methane adsorption in porous lennard-jones crystals // *J. Phys. Chem. Lett.* 2018. V. 9. P. 4275–4281. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b01421>
21. Cohen S.M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 970–1000. <https://doi.org/10.1021/cr200179u>
22. Islamoglu T., Goswami S., Li Z.Y., Howarth A.J., Farha O.K., Hupp J.T. Postsynthetic tuning of metal-organic frameworks for targeted applications // *Acc. Chem. Res.* 2017. V. 50. P. 805–813. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00577>
23. Chung Y.G., Camp J., Haranczy M., Sikora B. Computation-ready, experimental metal-organic frameworks: a tool to enable high-throughput screening of nanoporous crystals // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. № 21. P. 6185–6192. <https://doi.org/10.1021/cm502594j>
24. Anderson R., Gómez-Gualdrón D.A. Increasing topological diversity during computational “synthesis” of porous crystals: how and why // *Cryst. Eng. Comm.* 2019. V. 21. P. 1653–1665. <https://doi.org/10.1039/C8CE01637B>
25. Griffin S.L., Champness N.R. A periodic table of metal-organic frameworks author links open overlay panel // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 414. P. 213295–213314. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213295>
26. Moghadam R.Z., Li A., Liu X.-W., Bueno-Perez R., Wang S.-D., Wiggin S.B., Wood P.A., Fairen-Jimenez D. Targeted classification of metal-organic frameworks in the cambridge structural database (CSD) // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 32. P. 8373–8387. <https://doi.org/10.1039/D0SC01297A>
27. Sturluson A., Huynh M.T., Kaija A.R., Laird C., Yoon S., Hou F., Feng Z., Wilmer C.E., Colón Y.J., Chung Y.G., Siderius D.W., Simon C.M. The role of molecular modelling and simulation in the discovery and deployment of metal-organic frameworks for gas storage and separation // *Mol. Simul.* 2019. V. 45. № 10. P. 1080–1155. <https://doi.org/10.1080/08927022.2019.1648809>
28. Wilmer C.E., Leaf M., Lee C.Y., Farha O.K., Hauser B.G., Hupp J.T., Snurr R.Q. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks // *Nat. Chem.* 2012. V. 4. P. 83–89. <https://doi.org/10.1038/NCHEM.1192>
29. Gómez-Gualdrón D.A., Wilmer C.E., Farha O.K., Hupp J.T., Snurr R.Q. Exploring the limits of methane storage and delivery in nanoporous materials // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 13. P. 6941–6951. <https://doi.org/10.1021/jp502359q>
30. Ma S., Sun D., Simmons J.M., Collier C.D., Yuan D., Zhou H.-C. Metal-organic frameworks from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 3. P. 1012–1026. <https://doi.org/10.1021/ja0771639>
31. Gómez-Gualdrón D.A., Simon C.M., Lassman W., Chen D., Martin R.L., Haranczyk M., Farha O.K., Smit B., Snurr R.Q. Impact of the strength and spatial distribution of adsorption sites on methane deliverable capacity in nanoporous materials // *Chem. Eng. Sci.* 2017. V. 159. P. 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.030>
32. Simon C.M., Kim J., Gomez-Gualdrón D.A., Camp J.S., Chung Y.G., Martin R.L., Mercado R., Deem M.W., Gunter D., Haranczyk M., Sholl D.S., Snurr R.Q., Smit B. The materials genome in action: identifying the performance limits for methane storage // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 1190–1199. <https://doi.org/10.1039/C4EE03515A>

33. Lee S., Kim B., Kim J. Predicting performance limits of methane gas storage in zeolites with an artificial neural network // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 2709–2716. <https://doi.org/10.1039/c8ta12208c>
34. Cao R., Ding H., Kim K.-J., Penga Z., Wu J., Culp J.T., Ohodnicki P.R., Beckman E., Chen K.P. Metal-organic framework functionalized polymer coating for fiber optical methane sensors // *Sens. Actuators, B: Chem.* 2020. V. 324. P. 128627–128637. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128627>
35. Zhao H., Sheng L., Wang L., Xu H., He X. The opportunity of metal organic frameworks and covalent organic frameworks in lithium (ion) batteries and fuel cells // *Energy Stor. Mater.* 2020. V. 33. P. 360–381. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.08.028>
36. Kang Y.-S., Lu Y., Chen K., Zhao Y., Wang P., Sun W.-Y. Metal-organic frameworks with catalytic centers: From synthesis to catalytic application // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 378. P. 262–280. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.009>
37. Konnerth H., Matsagar B.M., Chen S.S., Prechtl M.H.G., Shieh F.-K., Wu K.C.-W. Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for fine chemical production // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 416. P. 213319–213342. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.21331>
38. Alezi D., Belmabkhout Y., Suyetin M., Bhatt P.M., Weselinski L.J., Solovyeva V., Adil K., Spanopoulos I., Trikalitis P.N., Emwas A.H., Eddaoudi M. MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs: Aluminum-based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ storage // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 13308–13318. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07053>
39. Feng X., Song Y., Lin W. Transforming hydroxide-containing metal-organic framework nodes for transition metal catalysis // *Trends Chem.* 2020. V. 2. № 11. P. 965–979. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.08.009>
40. Wang F., Chen L., Liu D., Maa W., Dramoua P., He H. Nanozymes based on metal-organic frameworks: Construction and prospects // *Trends Anal. Chem.* 2020. V. 133. P. 116080–116097. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116080>
41. Gómez-Gualdrón D.A., Wang T.C., García-Holley P., Sawelewa R.M., Argueta E., Snurr R.Q., Hupp J.T., Yildirim T., Farha O.K. Understanding volumetric and gravimetric hydrogen adsorption trade-off in metal-organic frameworks // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. P. 33419–33428. <https://doi.org/10.1021/acsaami.7b01190>
42. Allendorf M.D., Hulvey Z., Gennet T., Ahmed A., Autrey T., Camp J., Cho E.S., Furukawa H., Haranczyk M., Head-Gordon M., Jeong S., Karkamkar A., Liu D.-J., Long J.R., Meihaus K.R., Nayyar I.H., Nazarov R., Siegel D.J., Stavila V., Urban J.J., Veccham S.P., Wood B.C. An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. P. 2784–2812. <https://doi.org/10.1039/c8ee01085d>
43. Singh R., Altaee A., Gautam S. Nanomaterials in the advancement of hydrogen energy storage // *Heliyon*. 2020. V. 6. I. 7. P. e04487–04498. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04487>
44. Li B., Zhu X., Hu K., Li Y., Feng J., Shi J., Gu J. Defect creation in metal-organic frameworks for rapid and controllable decontamination of roxarsone from aqueous solution // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 302. P. 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.040>
45. Saeed T., Naeem A., Din U.I., Alotaibi M.A., Alharthi A.I., Khan I.W., Khan N.H., Malik T. Structure, nomenclature and viable synthesis of micro/nanoscale metal organic frameworks and their remarkable applications in adsorption of organic pollutants // *Microchem. J.* 2020. V. 159. P. 105579–105592. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105579>
46. Kim T.-H., Kim S.-Y., Yoon T.-U., Kim M.-B., Park W., Han H.H., Kong C.-in., Park C.-Y., Kim J.-H., Bae Y.-S. Improved methane/nitrogen separation properties of zirconium-based metal-organic framework by incorporating highly polarizable bromine atoms // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 399. P. 125717–125728. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125717>
47. Lin R.-B., Xiang S., Zhou W., Chen B. Microporous metal-organic framework materials for gas separation // *Chem.* 2020. V. 6. P. 337–363. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.012>
48. Коваленко К.А., Потанов А.С., Федин В.П. Микро и мезопористые металл-органические координационные полимеры для разделения углеводородов // *Успехи химии*. 2022. Т. 91. № 4. Article RCR5026. <https://doi.org/10.1070/RCR5026> [Kovalenko K.A., Potanov A.S., Fedin V.P. Micro- and mesoporous metal-organic coordination polymers for separation of hydrocarbons // *Russ. Chem. Rev.* 2022. V. 91. № 4. Article RCR5026. <https://doi.org/10.1070/RCR5026>].
49. Policicchio A., Filosa R., Abate S., Desiderio G., Colavita E. Activated carbon and metal organic framework as adsorbent for low-pressure methane storage applications: an overview // *J. Porous Mater.* 2017. V. 24. P. 905–922. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0330-9>
50. Kondo M., Yoshitomi T., Seki K., Matsuzaka H., Kitagawa S. Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules {[M-2(4,4'-bpy)₃(NO₃)₄]center dot xH₂O}_n (M = Co, Ni, Zn) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997. V. 36. P. 1725–1727. <https://doi.org/10.1002/ANIE.199717251>

51. Li H., Eddaoudi M., Groy T.L., Yaghi O.M. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn(BDC) (BDC–1,4-Benzenedicarboxylate) // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 8571–8572. <https://doi.org/10.1021/ja981669x>
52. Li H., Eddaoudi M., Yaghi O., O’Keeff M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nature*. 1999. V. 402. P. 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>
53. Bai Y., Dou Y.B., Xie L.H., Rutledge W., Li J.R., Zhou H.C. Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 2327–2367. <https://doi.org/10.1039/C5CS00837A>
54. He Y., Chen F., Li B., Qian G., Zhou W., Chen B. Porous metal-organic frameworks for fuel storage // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 373. P. 167–198. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.002>
55. Feng L., Pang J., She R., Li J.-L., Qin J.-S., Du D.-Y., Zhou H.-C. Metal-organic frameworks based on group 3 and 4 metals // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 2004414–2004445. <https://doi.org/10.1002/adma.202004414>
56. Eddaoudi M., Sava D.F., Eubank J.F., Adila K., Guillerma V. Zeolite-like metal-organic frameworks (ZMOFs): Design, synthesis, and properties // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 228–249. <https://doi.org/10.1039/c4cs00230j>
57. Wang H., Zhu Q.-L., Zou R., Xu Q. Metal-organic frameworks for energy applications // *Chem.* 2017. P. 52–80. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.12.002>
58. Deegan M.M., Dworzak M.R., Gosselin A.J., Korman K.J., Bloch E.D. Gas storage in porous molecular materials // *Chem. Eur. J.* 2021. V. 27. P. 4531–4547. <https://doi.org/10.1002/chem.202003864>
59. Eyas M. Recent advances in the design of metal-organic frameworks for methane storage and delivery // *J. Porous Mater.* 2021. V. 28. I. 1. P. 213–230. <https://doi.org/10.1007/s10934-020-00984-z>
60. Kong G.-Q., Han Z.-D., He Y., Ou S., Zhou W., Yildirim T., Krishna R., Zou C., Chen B., Wu C.D. Expanded organic building units for the construction of highly porous metal-organic frameworks // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 14886–14894. <https://doi.org/10.1002/chem.201302515>
61. He Y., Zhou W., Yildirim T., Chen B. A series of metal-organic frameworks with high methane uptake and an empirical equation for predicting methane storage capacity // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 2735–2744. <https://doi.org/10.1039/C3EE41166D>
62. Loring G.R., Gosseli A.J., Trump B.A., York A.H.P., Sturluson A., Rowland C.A., Yap G.P.A., Brown C.M., Simon C.M., Bloch E.D. Understanding gas storage in cuboctahedral porous coordination cages // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 30. P. 12128–12138. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05872>
63. Peng Y., Krungleviciute V., Eryazici I., Hupp J.T., Farha O.K., Yildirim T. Methane storage in metal-organic frameworks: Current records, surprise findings, and challenges // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 11887–11894. <https://doi.org/10.1021/ja4045289>
64. Li B., Wen H.M., Zhou W., Xu J.Q., Chen B. Porous metal-organic frameworks for methane storage // *Chem.* 2016. V. 1. P. 557–580. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.09.009>
65. Mason J.A., Veenstrab M., Long J.R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. P. 32–51. <https://doi.org/10.1039/c3sc52633j>
66. Jiang J.C., Furukawa H., Zhang Y.B., Yaghi O.M. High methane storage working capacity in metal-organic frameworks with acrylate links // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 10244–10251. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05261>
67. Yeganegi S., Sokhanvaran V. Adsorption of hydrogen and methane on intrinsic and alkali metal cations-doped Zn₂(NDC)₂(diPyTz) metal-organic framework using GCMC simulations // *Adsorp.* 2016. V. 22. P. 277–285. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9765-1>
68. Shen J., Sulkowski J., Beckner M., Dailly A. Effects of textural and surface characteristics of metal-organic frameworks on the methane adsorption for natural gas vehicular // *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. V. 212. P. 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.032>
69. Pazoki H., Anbia M. Synthesis of a microporous copper carboxylate metal organic framework as a new high capacity methane adsorbent // *Polyhedron.* 2019. V. 171. P. 108–111. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.07.013>
70. Hulvey Z., Vlasisavljevich B., Mason J.A., Tsivion E., Dougherty T.P., Bloch E.D., Head-Gordon M., Smit B., Long J.R., Brown C.M. Critical factors driving the high volumetric uptake of methane in Cu₃(btc)₂ // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 10816–10825. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06657>
71. Yan Y., Kolokolov D.I., da Silva I., Stepanov A.G., Blake A.J., Dailly A., Manuel P., Tang C.C., Yang S.H., Schröder M. Porous metal-organic polyhedral frameworks with optimal molecular dynamics and pore geometry for methane storage // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 13349–13360. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05453>
72. Chen C.X., Wei Z.W., Jiang J.J., Zheng S.P., Wang H.P., Qiu Q.F., Cao C.C., Fenske D., Su C.Y. Dynamic spacer installation for multirole metal-organic frameworks: A new direction toward multifunctional MOFs achieving ultrahigh methane storage working capacity // *J. Am.*

- Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 6034–6037. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01320>
73. *Makal T.A., Li J.-R., Lu W., Zhou H.-C.* Methane storage in advanced porous materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7761–7779. <https://doi.org/10.1039/C2CS35251F>
 74. *Breck D.W.* Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. J. Wiley&Sons, NewYork, 1974. 771 p.
 75. *Lin J.M., He C.T., Liu Y., Liao P.Q., Zhou D.D., Zhang J.P., Chen X.M.* A metal-organic framework with a pore size/shape suitable for strong binding and close packing of methane // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 4674–4678. <https://doi.org/10.1002/anie.201511006>
 76. *Volkova E.I., Vakhruhev A.V., Suyetin M.* Triptycene-modified linkers of MOFs for methane sorption enhancement: A molecular simulation study // *Chem. Phys.* 2015. V. 459. P. 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.07.019>
 77. *Xue C., Zhou Z., Yang Q., Zhong C.* Enhanced methane adsorption in catenated metal-organic frameworks: A molecular simulation study // *Chin. J. Chem. Eng.* 2009. V. 17. I. 4. P. 580–584. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60247-5](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60247-5)
 78. *Seki K., Mori W.J.* Syntheses and characterization of microporous coordination polymers with open frameworks // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. I. 6. P. 1380–1385. <https://doi.org/10.1021/jp0130416>
 79. *Zhang M., Zhou W., Pham T.* Fine tuning of MOF-505 analogues to reduce low-pressure methane uptake and enhance methane working capacity // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 11426–11430. <https://doi.org/10.1002/anie.201704974>
 80. *Moreau F., Kolokolov D.I., Stepanov A.G., Easun T.L., Dailly A., Lewis W., Blake A.J., Nowell H., Lennox M.J., Besley E., Yanga S., Schröder M.* Tailoring porosity and rotational dynamics in a series of octacarboxylate metal-organic frameworks // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017. V. 114. P. 3056–3061. <https://doi.org/10.1073/pnas.1615172114>
 81. *Spanopoulos I., Tsangarakis C., Klontzas E., Tylianakis E., Froudakis G., Adil K., Belmabkhout Y., Eddaoudi M., Trikalitis P.N.* Reticular synthesis of HKUST-like tbo-MOFs with enhanced CH₄ storage // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 1568–1574. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11079>
 82. *Liang C.-C., Shi Z.-L., He C.-T., Tan J., Zhou H.-D., Zhou H.-L., Yongjin Lee, Zhang Y.-B.* Engineering of pore geometry for ultrahigh capacity methane storage in mesoporous metal-organic frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. I. 38. P. 13300–13303. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08347>
 83. *Chen Z., Li P., Anderson R., Wang X., Zhang X., Robison L., Redfern L.R., Moribe S., Islamoglu T., Gómez-Gualdrón D.A., Yildirim T., Stoddart J.F., Farha O.K.* Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy // *Sci.* 2020. V. 368. I. 6488. P. 297–303. <https://doi.org/10.1126/science.aaz8881>
 84. *Chen Z., Li P., Zhang X., Li P., Wasson M.C., Islamoglu T., Stoddart J.F., Farha O.K.* Reticular access to highly porous acs-MOFs with rigid trigonal prismatic linkers for water sorption // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. I. 7. P. 2900–2905. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13710>
 85. *Park J., Wang Z.U., Sun L.-B., Chen Y.-P., Zhou H.-C.* Introduction of functionalized mesopores to metal-organic frameworks via metal-ligand-fragment coassembly // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. I. 49. P. 20110–20116. <https://doi.org/10.1021/ja3085884>
 86. *Verma G., Kumar S., Vardhan H., Ren J., Niu Z., Pham T., Wojtas L., Butikofer S., Garcia J.C.E., Chen Y.-S., Space B., Ma S.* A robust soc-MOF platform exhibiting high gravimetric uptake and volumetric deliverable capacity for on-board methane storage // *Nano Res.* 2021. V. 14 (2). P. 512–517 <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2794-9>.
 87. *Li L., Tang S., Wang C., Lv X., Jiang M., Wu H., Zhao X.* High gas storage capacities and stepwise adsorption in a UiO type metal-organic framework incorporating Lewis basic bipyridyl sites // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 2304–2307. <https://doi.org/10.1039/C3CC48275H>
 88. *Chang G., Li B., Wang H., Bao Z., Yildirim T., Yao Z., Xiang S., Zhou W., Chen B.* A microporous metal-organic framework with polarized trifluoromethyl groups for high methane storage // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 14789–14792. <https://doi.org/10.1039/C5CC05850C>
 89. *Chang G., Wen H., Li B.* A fluorinated metal-organic framework for high methane storage at room temperature // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. I. 6. P. 3395–3399. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00385>
 90. *Wen H.M., Li B., Li L.B., Lin R.-B., Zhou W., Qian G.D., Chen B.L.* A metal-organic framework with optimized porosity and functional sites for high gravimetric and volumetric methane storage working capacities // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1704792–1704798. <https://doi.org/10.1002/adma.201704792>
 91. *Xue D.-X., Wang Q., Bai J.* Amide-functionalized metal-organic frameworks: Syntheses, structures and improved gas storage and separation properties // *Coord. Chem. Rev.* 2019. V. 378. P. 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.10.026>
 92. *Zhao D., Yu C., Jiang J., Duan X., Zhang L., Jiang K., Qian G.* A fluorinated Zr-based MOF of high porosity for high CH₄ storage // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 277. P. 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.051>

93. Wiersum A.D., Chang J.-S., Serre C., Llewellyn P. An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: Application to metalorganic frameworks // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 3301–3309. <https://doi.org/10.1021/la3044329>
94. Ye Y., Lin R.-B., Cui H., Alsalme A., Zhou W., Yildirim T., Zhang Z., Xiang S., Chen B. A microporous metal-organic framework with naphthalene diimide groups for high methane storage // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 3658–3661. <https://doi.org/10.1039/c9dt01911a>
95. Xu G., Meng Z., Liu Y., Guo X., Deng K., Lu R. Heterofullerene-linked metal-organic framework with lithium decoration for storing hydrogen and methane gases // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 13. P. 6702–6708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.134>
96. Wu H., Chua Y.S., Krungleviciute V., Tyagi M., Chen P., Yildirim T., Zhou W. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 10525–10532. <https://doi.org/10.1021/ja404514r>
97. Kim S.-Y., Kim A.-R., Yoon J.W., Kim H.-J., Bae Y.-S. Creation of mesoporous defects in a microporous metal-organic framework by an acetic acid-fragmented linker co-assembly and its remarkable effects on methane uptake // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 335. P. 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.078>
98. Wang Z., Sezen H., Liu J., Yang C., Roggenbuck S.E., Peikert K., Froba M., Mavrandonakis A., Supronowicz B., Heine T., Gliemann H., Woll C. Tunable coordinative defects in UHM-3 surface-mounted MOFs for gas adsorption and separation: A combined experimental and theoretical study // *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. V. 207. P. 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.12.033>
99. Mason J., Oktawiec J., Taylor M., Hudson M.R., Rodriguez J., Bachman J.E., Gonzalez M.I., Cervellino A., Guagliardi A., Brown C.M., Llewellyn P.L., Masciocchi N., Long J.R. Methane storage in flexible metal-organic frameworks with intrinsic thermal management // *Nature*. 2015. V. 527. P. 357–361. <https://doi.org/10.1038/nature15732>
100. Li B., Wen H., Wang H., Wu H., Tyagi M., Yildirim T., Zhou W., Chen B. A porous metal-organic framework with dynamic pyrimidine groups exhibiting record high methane storage working capacity // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. I. 17. P. 6207–6210. <https://doi.org/10.1021/ja501810r>
101. Taylor M.K., Runcevski T., Oktawiec J., Gonzalez M.I., Siegelman R.L., Mason J.A., Ye J., Brown C.M., Long J.R. Tuning the adsorption-induced phase change in the flexible metal-organic framework Co(bdp) // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 15019–15026. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09155>
102. Rozyyev V., Thirion D., Ullah R., Lee J., Jung M., Oh H., Atilhan M., Yavuz C.T. High-capacity methane storage in flexible alkane-linked porous aromatic network polymers // *Nat. Energy*. 2019. V. 4. P. 604–611. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0427-x>
103. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity // Academic Press, New York. 1982. 303 p.
104. Yang Q.-Y., Lama P., Sen S., Zaworotko M., Lusi M., Chen K.J., Gao W., Shivanna M., Pham T., Kusaka S., Hosono N., Perry J., Ma S., Space B., Barbour L., Kitagawa S. Reversible switching between highly porous and nonporous phases of an interpenetrated diamondoid coordination network that exhibits gate-opening at methane storage pressures // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2018. V. 57. I. 20. P. 5684–5689. <https://doi.org/10.1002/anie.201800820>
105. Simon C.M., Braun E., Carraro C., Smita B. Statistical mechanical model of gas adsorption in porous crystals with dynamic moieties // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017. V. 114. P. E287–E296. <https://doi.org/10.1073/pnas.1613874114>
106. Zheng B., Tian D., Li Z., Zheng X., Liu C., Lu H., Chen J., Maurin G., Shi Q. Investigation of methane adsorption in strained IRMOF-1 // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. № 40. P. 24592–24597. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06960>
107. Zhu A.-X., Yang Q.-Y., Mukhrjee S., Kumar A., Deng C.-H., Bezrukov A.A., Shivanna M., Zavorotko M.J. Tuning the gate opening pressure in a switching pcu coordination network, X-pcu-5-Zn, by pillar ligand substitution // *Angew. Chem.* 2019. V. 131. I. 50. P. 18380–18385. <https://doi.org/10.1002/ange.201909977>
108. Halter D.P., Klein R., Boreen M.A., Trump B.A., Brown C.M., Long J.R. Self-adjusting binding pockets enhance H₂ and CH₄ adsorption in a uranium-based metal-organic framework // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 26. P. 6709–6716. <https://doi.org/10.1039/d0sc02394a>
109. Krause S., Bon V., Senkovska I., Stoeck U., Wallacher D., Töbrens D.M., Zander S., Pillai R.S., Maurin G., Coudert F.-X., Kaskel S. A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transi-

- tions // *Nature*. 2016. V. 532. P. 348–352. <https://doi.org/10.1038/nature17430>
110. *Burtch N.C., Jasuja H., Walton K.S.* Water stability and adsorption in metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 10575–10612. <https://doi.org/10.1021/cr5002589>
 111. *Feng D., Wang K., Wei Z., Chen Y.-P., Simon C.M., Arvapally R.K., Martin R.L., Bosch M., Liu T.-F., Fordham S., Yuan D., Omary M.A., Haranczyk M., Smit B., Zhou H.-C.* Kinetically tuned dimensional augmentation as a versatile synthetic route towards robust metal-organic frameworks // *Nature Commun.* 2014. V. 5. P. 5723–5732. <https://doi.org/10.1038/ncomms6723>
 112. *Князева М.К., Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Платонова Н.П., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Ширяев А.А., Высоцкий В.В., Киселев М.Р.* Синтез и структурно-энергетические характеристики металлоорганической структуры каркасной структуры Fe-BDC // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54. № 6. С. 537–543. <https://doi.org/10.1134/S0044185618060153> [*Knyazeva M.K., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Solovtsova O.V., Platonova N.P., Pulin A.L., Men'shchikov I.E., Shiryaev A.A., Vysotskii V.V., Kiselev M.R.* Synthesis and structural-energy characteristics of Fe-BDC metal-organic frameworks // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. V. 54. № 6. P. 1004–1009. <https://doi.org/10.1134/S2070205118060151>].
 113. *Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А., Школин А.В., Соловцова О.В., Прибылов А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю., Меньщиков И.Е.* Адсорбция метана на металл органической пористой структуре Fe-BDC при высоких давлениях // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 4. С. 350–355. <https://doi.org/10.31857/S0044185620040154> [*Knyazeva M.K., Tsivadze A.Yu., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Solovtsova O.V., Pribylov A.A., Pulin A.L., Yakovlev V.Yu., Men'shchikov I.E.* Methane adsorption on Fe-BDC metal-organic porous structures at high pressures // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. № 4. P. 682–687. <https://doi.org/10.1134/S2070205120040152>].
 114. *Linxin D., Song L.* Synthesis, structural characterization, methane and nitrogen adsorption of a 3D MOF $\{(ZnBTC)(CH_3)_2NH_2 \cdot DMF\}_n$ with a novel hollow-basket spherical cumulate structure // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1223. P. 128871–128876. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128871>
 115. *Gándara F., Furukawa H., Lee S., Yaghi O.M.* High methane storage capacity in aluminum metal-organic frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 5271–5274. <https://doi.org/10.1021/ja501606h>
 116. *Wang J.H., Ying Z., Li M., Yan S., Li D., Zhang X.M.* Solvent-assisted metal metathesis: A highly efficient and versatile route towards synthetically demanding chromium metal-organic frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 6478–6482. <https://doi.org/10.1002/anie.201701217>
 117. *Senkovska I., Kaskel S.* High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks $Cu_3(btc)_2$, $Zn_2(bdc)_2dabco$, and $Cr_3F(H_2O)_2O(bdc)_3$ // *Microporous Mesoporous Mater.* 2008. V. 112. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.016>
 118. *Llewellyn P.L., Bourrelly S., Serre C., Vimont A., Daturi M., Férey G., Hamon L., De Weireld G., Chang J.-S., Hong D.-Y., Lee K.Y., Jung S.H.* High uptakes of CO_2 and CH_4 in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101 // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 7245–7250. <https://doi.org/10.1021/la800227x>
 119. *Chowdhury P., Mekala S., Dreisbach F., Gumma S.* Adsorption of CO , CO_2 and CH_4 on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: effect of open metal sites and adsorbate polarity // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. V. 152. P. 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.022>
 120. *Kayal S., Sun B., Chakraborty A.* Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks) // *Energy*. 2015. V. 91. P. 772–781. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.096>
 121. *Gutov O.V., Bury W., Gomez-Gualdrón D.A., Krungeleviciute V., Fairen-Jimenez D., Mondloch J., Sarjeant A.A., Al-Juaid S.S., Snurr R.Q., Hupp J., Yildirim T., Farha O.* Water-stable zirconium-based metal-organic framework material with high-surface area and gas-storage capacities // *Chemistry Eur. J.* 2014. V. 20. P. 112389–12393. <https://doi.org/10.1002/chem.201402895>
 122. *Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е.* Адсорбция метана в металлоорганической каркасной структуре MOF Al-BTC // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 1. С. 11–17. <https://doi.org/10.1134/S0044185619010011>

- org/10.1134/S0044185619010066 [Knyazeva M.K., Tsivadze A.Yu., Solovtsova O.V., Fomkin A.A., Pribylov A.A., Shkolin A.V., Pulin A.L., Men'shchikov I.E. Methane adsorption on the metal-organic framework structure AI-BTC // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces*. 2019. V. 55. № 1. P. 9–14. <https://doi.org/10.1134/S2070205119010064>].
123. Wang B., Zhang Z., Xiang S., Zhang Z., Yildirim T., Zhou W., Xiang S., Chen B. A microporous aluminum-based metal-organic framework for high methane, hydrogen, and carbon dioxide storage // *Nano Res.* 2020. V. 14. I. 2. P. 507–511. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2713-0>
124. Liu Xi.-M., Xie L.H., Wu Y. Recent advances in the shaping of metal-organic frameworks // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. I. 7. P. 2840–2866. <https://doi.org/10.1039/c9qi01564g>
125. Valizadeh B., Nguyen T.N., Stylianou K.C. Shape engineering of metal-organic frameworks // *Polyhedron*. 2018. V. 145. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.004>
126. Lee U.-H., Valekar A.H., Lee K.Y., Chang J.-S. Granulation and shaping of metal-organic frameworks, the chemistry of metal-organic frameworks // in *The chemistry of metal-organic frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*. Wiley. 2016. P. 551–572.
127. Kinik F.P., Kampouri S., Ebrahim F.M., Valizadeh B., Stylianou K.C. Porous metal-organic frameworks for advanced applications // In *Comprehensive Coordination Chemistry III (Third Edition)*. Elsevier. 2021. P. 590–616. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102688-5.00011-8>
128. Cho S.J., Chang J.-S., Valekar A.H., Cho K.-H., Lee U.-H., Lee J.S., Yoon J.W., Hwang Y.K., Lee S.G. Shaping of porous metal-organic framework granules using mesoporous alumina as a binder // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 55767–55777. <https://doi.org/10.1039/C7RA11764G>
129. Spjelkavik A.I., Aarti Dr., Divekar S., Didriksen T., Blom Dr.R. Forming MOFs into spheres by use of molecular gastronomy methods // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. P. 8973–8978. <https://doi.org/10.1002/chem.201402464>
130. Tagliabue M., Rizzo C., Millini R., Dietzel P.D.C., Blom R., Zanardi S. Methane storage on CPO-27-Ni pellets // *J. Porous Mater.* 2011. V. 18. P. 289–296. <https://doi.org/10.1007/s10934-010-9378-0>
131. Соловцова О.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Платонова Н.П., Князева М.К., Чугаев С.С., Школин А.В., Фомкин А.А. Металл-органические нанопористые адсорбенты высокой плотности на основе циркония для аккумуляции метана // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 6. С. 570–578. <https://doi.org/10.31857/S0044185620060224> [Solovtsova O.V., Pulin A.L., Men'shchikov I.E., Platonova N.P., Knyazeva M.K., Chugaev S.S., Shkolin A.V., Fomkin A.A. Zr-based metal-organic nanoporous adsorbents of high density for methane storage // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. P. 1114–1121. <https://doi.org/10.1134/S2070205120060222>]
132. Соловцова О.В., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Князева М.К., Пулин А.Л., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. Функциональные композитные адсорбенты высокой насыпной плотности на основе металлоорганических каркасных структур для аккумуляции метана // *Физикохимия поверхности и защита материалов* // 2019. Т. 55. № 5. С. 471–478 <https://doi.org/10.1134/S0044185619050231> [Solovtsova O.V., Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Knyazeva M.K., Pulin A.L., Fomkin A.A., Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G. Functional composite adsorbents of high packing density based on metal-organic framework structures for methane accumulation // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2019. V. 55. № 5. P. 826–832. <https://doi.org/10.1134/S207020511905023X>]
133. Sadiq M.M., Rubio-Martinez M., Zadehahmadi F., Suzuki K., Hill M. Magnetic framework composites for low concentration methane capture // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 6040–6047. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00810>
134. Kriesten M., Schmitz J.V., Siege J., Smith C.E., Kaspereit M., Hartmann M. Shaping of flexible metal-organic frameworks: combining macroscopic stability and framework flexibility // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. P. 4700–4709. <https://doi.org/10.1002/ejic.201901100>
135. Dhainaut J., Avci-Camur C., Troyano J., Legrand A., Canivet J., Imaz I., Maspoch D., Reinsch H., Farrusseng D. Systematic study of the impact of MOF densification into tablets on textural and mechanical properties // *Cryst. Eng. Comm.* 2017. V. 19. P. 4211–4218. <https://doi.org/10.1039/c7ce00338b>

136. Terracina A., Todaro M., Mazaj M., Agnello S., Gelardi F.M., Buscarino G. Unveiled the source of the structural Instability of HKUST-1 powders upon mechanical compaction: definition of a fully preserving tableting method // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. I. 3. P. 1730–1741. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08846>
137. Lawson S., Adebayo B., Robinson C., Al-Naddaf Q., Rownaghi A.A., Rezaei F. The effects of cell density and intrinsic porosity on structural properties and adsorption kinetics in 3D-printed zeolite monoliths // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 218. P. 115564–115576. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115564>
138. Thakkar H., Eastman S., Al-Naddaf O., Rownaghi A.A., Rezaei F. 3D-Printed metal-organic framework monoliths for gas adsorption processes // *Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. I. 41. P. 35908–35916. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11626>
139. Grande C.A., Blom R., Middelkoop V. Multiscale investigation of adsorption properties of novel 3D printed UTSA16 structures // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 402. P. 12616–12625. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126166>
140. Dhainaut J., Bonneau M., Ueok R., Kanamori K., Furukawa S. Formulation of metal-organic framework inks for the 3D printing of robust microporous solids toward high-pressure gas storage and separation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 9. P. 10983–10992. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22257>
141. Hou J., Sapnik A.F., Bennett T.D. Metal-organic framework gels and monoliths // *Chem. Sci.* 2019. V. 14. I. 11(2). P. 310–323. <https://doi.org/10.1039/c9sc04961d>
142. Zhuang Z., Mai Z., Wang T., Liu D. Strategies for conversion between metal-organic frameworks and gels // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 421. P. 213461–213477. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213461>
143. Connolly B.M., Aragonés-Anglada M., Gandara-Loe J., Danaf N.A., Lamb D.C., Mehta J.P., Vulpe D., Wuttke S., Silvestre-Albero J., Moghadam P.Z., Wheatley A.E.H., Fairen-Jimenez D. Tuning porosity in macroscopic monolithic metal-organic frameworks for exceptional natural gas storage // *Nature Comm.* 2019. V. 10. P. 2345–2356. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10185-1>
144. Tian T., Zeng Z., Vulpe D., Casco M.E., Divitini G., Midgley P.A., Silvestre-Albero J., Tan J.-C., Moghadam P.Z., Fairen-Jimenez D. A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake // *Nature Mater.* 2018. V. 17. I. 2. P. 174–179. <https://doi.org/10.1038/nmat5050>
145. Tian T., Zeng Z., Vulpe D., Casco M.E., Divitini G., Midgley P.A., Silvestre-Albero J., Tan J.-C., Moghadam P.Z., Fairen-Jimenez D. Mechanically and chemically robust ZIF-8 monoliths with high volumetric adsorption capacity // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 2999–3005. <https://doi.org/10.1039/C4TA05116E>
146. Cooper A.I. Porous molecular solids and liquids // *ACS Cent. Sci.* 2017. V. 3. P. 544–553. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00146>
147. Tozawa T., Jones J.T.A., Swamy S.I., Jiang S., Adams D.J., Shakespeare S., Clowes R., Bradshaw D., Hasell T., Chong S.Y., Tang C., Thompson S., Parker J., Trewin A., Bacsá J., Slawin A.M.Z., Steiner A., Coope A.I. Porous organic cages // *Nat. Mater.* 2009. V. 8. № 12. P. 973–978. <https://doi.org/10.1038/nmat2545>
148. Guan X., Chen F., Fang Q., Qiu S. Design and applications of three dimensional covalent organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 1357–1384. <https://doi.org/DOI:10.1039/c9cs00911f>
149. Li X., Cai S., Sun B., Yang C., Zhang J., Liu Y. Chemically robust covalent organic frameworks: Progress and perspective // *Matter*. 2020. V. 3. № 5. P. 1507–1540. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.09.007>
150. Little M.A., Cooper A.I. The chemistry of porous organic molecular materials // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. I. 41. P. 1909842–1909872. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909842>
151. Coté A.P., Benin A.I., Ockwig N.W., O’Keeffe M., Matzger A.J., Yaghi O.M. Porous, crystalline, covalent organic frameworks // *Sci.* 2005. V. 310. P. 1166–1170. <https://doi.org/10.1126/science.1120411>
152. Song Y., Sun Q., Aguila B., Ma S. Opportunities of covalent organic frameworks for advanced applications // *Adv. Sci. (Weinh.)*. 2018. V. 6. I. 2. P. 1801410–1801444. <https://doi.org/10.1002/advs.201801410>
153. Lin R.-B., He Y., Li P., Wang H., Zhou W., Chen B. Multifunctional porous hydrogen-bonded organic framework materials // *Chem. Soc. Rev.* 2019. V. 48. P. 1362–1389. <https://doi.org/10.1039/C8CS00155C>
154. Dawson R., Cooper A.I., Adams D.J. Nanoporous organic polymer networks // *Prog. Polym. Sci.* 2012. V. 37. P. 530–563. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.09.002>
155. Zhang N., Ishag A., Li Y., Wang H., Guo H., Mei P., Meng Q., Sun Y. Recent investigations and progress in environmental remediation by using covalent organ-

- ic framework-based adsorption method // *J. Cleaner Prod.* 2020. V. 277. P. 123360–123375. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123360>
156. *Furukawa H., Yaghi O.M.* Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 8875–8883. <https://doi.org/10.1021/ja9015765>
157. *Lan J., Cao D., Wang W.* High capacity of methane in Li-doped 3D covalent organic frameworks // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 220–226. <https://doi.org/10.1021/la9020383>
158. *Zhao J., Yan T.* Effects of substituent groups on methane adsorption in covalent organic frameworks // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 15542–15551. <https://doi.org/10.1039/c3ra47429a>
159. *Hu J., Zhao J., Yan T.* Methane uptakes in covalent organic frameworks with double halogen substitution // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 2010–2014. <https://doi.org/10.1021/jp512908k>
160. *Mendoza-Cortes J.L., Pascal T.A., Goddard W.A.* Design of covalent organic frameworks for methane storage // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. P. 13852–13857. <https://doi.org/10.1021/jp209541e>
161. *Martin R.L., Simon C.M., Smit B., Haranczyk M.* In silico design of porous polymer networks: High-throughput screening for methane storage materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 5006–5022. <https://doi.org/10.1021/ja4123939>
162. *Mercado R., Fu R.-S., Yakutovich A.V., Talirz L., Haranczyk M., Smit B.* Design of 2D and 3D covalent organic frameworks for methane storage applications // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 5069–5086 <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01425>
163. *Tong M., Lan Y., Qin Z., Zhong C.* Computation-ready, experimental covalent organic framework for methane delivery: Screening and material design // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. P. 13009–13016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04742>
164. *Do H.H., Kim S.Y., Le Q.V., Pham-Tran N.-N.* Design of zeolite-covalent organic frameworks for methane storage // *Mater.* 2020. V. 13. № 15. P. 3322–3333. <https://doi.org/10.3390/ma13153322>
165. *Tong W., Lv Y., Svec F.* Advantage of nanoporous styrene-based monolithic structure over beads when applied for methane storage // *Appl. Energy*. 2016. V. 183. P. 1520–1527. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.066>
166. *Bracco S., Piga D., Bassanetti I., Perego J., Comotti A., Sozzani P.* Porous 3D polymers for high pressure methane storage and carbon dioxide capture // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 10328–10337. <https://doi.org/10.1039/C7TA00934H>
167. *Yuan D., Lu W., Zhao D., Zhou H.C.* Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 3723–3725. <https://doi.org/10.1002/adma.201101759>
168. *Kizzie A., Dailly A., Perry L., Lail M.A., Lu W., Nelson T.O., Cai M., Zhou H.-C.* Enhanced methane sorption in densified forms of a porous polymer network // *Mater. Sci. Appl.* 2014. V. 5. P. 387–394. <https://doi.org/10.4236/msa.2014.56044>
169. *Briggs M.E., Cooper A.I.* A perspective on the synthesis, purification, and characterization of porous organic cages // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 1. P. 149–157. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02903>
170. *Gosselin E.J., Rowland C.A., Balto K.P., Yap E.D.B., Bloch E.D.* Design and synthesis of porous nickel(II) and cobalt(II) cages // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. I. 19. P. 11847–11850. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01130>
171. *Taggart G.A., Antonio A.M., Lorz G.R., Yap G.P.A., Bloch E.D.* Tuning the porosity, solubility, and gas-storage properties of cuboctahedral coordination cages via amide or ester functionalization // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 22. P. 24913–24919. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06434>
172. *Gosselin E.J., Lorz G.R., Trump B.A., Brown C.M., Bloch E.D.* Gas adsorption in an isostructural series of pillared coordination cages // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 6392–6395. <https://doi.org/10.1039/c8cc03216e>
173. *Rowland C.A., Lorz G.R., Gosselin A.J., Trump B.A., Yap G.P.A., Brown C.M., Bloch E.D.* Methane storage in paddlewheel-based porous coordination cages // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 36. P. 11153–11157. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05780>
174. *Kaya S., Chakraborty A.* Activated carbon (type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) metal organic framework based composite adsorbent for higher CH₄ storage and CO₂ capture // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 780–788. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.080>
175. *Соловцова О.В., Школин А.В., Меньшиков И.Е., Князева М.К., Пулин А.Л., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г.* Функци-

- ональные композитные адсорбенты высокой насыпной плотности на основе металлоорганических каркасных структур для аккумуляции метана // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 471–478. <https://doi.org/10.1134/S0044185619050231> [Solovtsova O.V., Shkolina A.V., Men'shchikov I.E., Knyazeva M.K., Fomkin A.A., Tsivadze A.Yu., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Khozina E.V. Functional composite adsorbents based on metal-organic frameworks in a carbon matrix applied for methane storage // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2019. V. 55. № 6. P. 1080–1084. <https://doi.org/10.1134/S2070205119060303>]
176. Anbia M., Sheykhi S. Preparation of multi-walled carbon nanotube incorporated MIL-53-Cu composite metal-organic framework with enhanced methane sorption // J. Ind. Eng. Chem. 2013. V. 19. № 5. P. 1583–1586. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.01.026>
 177. Kang Z., Xue M., Zhang D., Fan L., Pan Y., Qiu S. Hybrid metal-organic framework nanomaterials with enhanced carbon dioxide and methane adsorption enthalpy by incorporation of carbon nanotubes // Inorg. Chem. Comm. 2015. V. 58. P. 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.06.007>
 178. Samaddar P., Son Y.-S., Tsang D.C.W., Kim K.-H., Kumar S. Progress in graphene-based materials as superior media for sensing, sorption, and separation of gaseous pollutants // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 368. P. 93–114. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.04.013>
 179. Domán A., Klébert S., Madarász J., Sáfrán G., Wang Y., László K. Graphene oxide protected copper benzene-1,3,5-tricarboxylate for clean energy gas adsorption // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1182–1204. <https://doi.org/10.3390/nano10061182>
 180. Szczęśniak B., Choma J., Jaroniec M. Effect of graphene oxide on the adsorption properties of ordered mesoporous carbons toward H₂, C₆H₆, CH₄ and CO₂ // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 261. P. 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.10.054>
 181. Арсланов В.В., Калинина М.А., Ермакова Е.В., Райтман О.А., Горбунова Ю.Г., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Грачев В.А., Цивадзе А.Ю. Гибридные материалы на основе производных графена и порфириновых металл-органических каркасов // Усп. хим. 2019. Т. 88. № 8. С. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878> [Arslanov V.V., Kalinina M.A., Ermakova E.V., Raitman O.A., Gorbunova Y.G., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Grachev V.A., Tsivadze A.Y. Hybrid materials based on graphene derivatives and porphyrin metal-organic frameworks // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 8. P. 775–799. <https://doi.org/10.1070/RCR4878>].
 182. Zheng Y., Zheng S., Xue H., Pang H. Metal-organic frameworks/graphene-based materials: preparations and applications // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. P. 1804950–1804978. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804950>
 183. Liu X.-W., Sun T.-J., Hu J.-L., Wang S. Composites of metal-organic frameworks and carbon-based materials: Preparations, functionalities and applications // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 3584–3616. <https://doi.org/10.1039/C5TA09924B>
 184. Liu Y., Zhou W., Teo W.L., Wang K., Zhang L., Zeng Y., Zhao Y. Covalent-organic-framework-based composite materials // Chem. 2020. P. 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.08.021>
 185. Iqbal A., Sakib N., Iqbal P., Nuruzzaman D.M. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications // Mater. 2020. V. 12. P. 100815–100837. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110048>
 186. Szczęśniak B., Choma J., Jaroniec M. Gas adsorption properties of hybrid graphene-MOF materials // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 514. P. 801–813. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.049>
 187. Szczęśniak B., Choma J., Jaroniec M. Development of activated graphene-MOF composites for H₂ and CH₄ adsorption // Adsorption. 2019. V. 25. P. 521–528. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00024-6>
 188. Sun Y., Ma M., Tang B., Li S., Jiang L., Sun X., Que M., Tao C., Wu Z. Graphene modified Cu-BTC with high stability in water and controllable selective adsorption of various gases // J. Alloys Compounds. 2019. V. 808. P. 151721–151730. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151721>
 189. Al-Naddaf Q., Al-Mansour M., Thakkar H., Rezaei F. MOF-GO hybrid nanocomposite adsorbents for methane storage // Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 51. P. 17470–17479. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03638>
 190. Domán A., Madarász J., Sáfrán G. Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate (HKUST-1)-graphene oxide pellets for methane adsorption // Microporous Mesoporous Mater. 2021. V. 316. P. 110948–110956. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110948>
 191. Lin L.-C., Paik D., Kim J. Understanding gas adsorption in MOF-5/graphene oxide composite materials // Phys. Chem. 2017. V. 19. P. 11639–11644. <https://doi.org/10.1039/C7CP00066A>
 192. Alfe M., Policicchio A., Lisi L., Gargiulo V. Solid sorbents for CO₂ and CH₄ adsorption: The effect of metal organic framework hybridization with graphene-like layers on the gas sorption capacities at high pressure // Renew. Sust. Energy Rev. 2021. V. 141. P. 110816–110832. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110816>